



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ALKALICKY AKTIVOVANÉ SYSTÉMY

ALKALI ACTIVATED SYSTEMS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Vlastimil Bílek

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Ing. Vlastimil Bílek**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název dizertační práce:

Alkalicky aktivované systémy

Zadání dizertační práce:

1. Literární rešerše zaměřená na alkalickou aktivaci strusky a smrštění silikátových pojiv.
2. Analýzy složení vstupních surovin, zejména pak odpadního aktivátoru a sledování stejnoměrnosti jeho složení z dlouhodobého hlediska.
3. Stanovení vlivu minerálních přísad a organických přísad na smrštění AAS, další užité vlastnosti a hydrataci.
4. Stanovení vlivu dávky aktivátoru na smrštění AAS, další užité vlastnosti a hydrataci.
5. Využití získaných poznatků pro návrh betonových směsí s aplikačním potenciálem, jejich testování a výroba prefabrikátů v poloprovozních podmínkách.
6. Diskuze získaných výsledků, sepsání závěrečné práce.

Termín odevzdání dizertační práce: 29.5.2017

Ing. Vlastimil Bílek
student(ka)

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato disertační práce se zabývá zejména možnostmi omezování smrštění alkalicky aktivované strusky (AAS), což by spolu s využitím studovaných technologických kalů mohlo umožnit širší praktické uplatnění tohoto perspektivního materiálu. Krom vlivu na rozměrové změny AAS byl studován vliv různých faktorů také na její zpracovatelnost, dobu tuhnutí a mechanické vlastnosti. Získané výsledky byly podloženy instrumentálními technikami, jako jsou izotermická kalorimetrie, rtuťová intruzní porozimetrie, skenovací elektronová mikroskopie a rentgenová difrakce.

Dosažené výsledky ukazují, že lze smrštění vysycháním AAS a související tvorbu trhlin snížit kombinací zvýšení dávky vodního skla a sníženého vodního součinitele (w/b), částečnou náhradou strusky úletovým popílkem z vysokoteplotního spalování nebo by-passovými cementářskými odprašky a použitím organických přísad, u nichž byl pozorován velmi významný vliv na hydrataci AAS. Na základě získaných poznatků byly navrženy a s ohledem na smrštění, mechanické vlastnosti a cenu optimalizovány betonové záměsi, u nichž byl aktivátor zcela nahrazen technologickými kaly po výrobě vodního skla. Vybrané betony pak byly zkoušeny také v poloprovozních podmínkách.

ABSTRACT

This doctoral thesis is focused on the possibilities of alkali-activated slag (AAS) shrinkage reduction, which would together with the use of waste sludge from waterglass production contribute to wider practical utilization of this interesting material. Besides the influence on AAS dimensional changes also effect of various factors on workability, setting time and mechanical properties was investigated. Obtained results were supported by the application of instrumental techniques like izothermal calorimetry, mercury intrusion porosimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

The results show the possibilities of reduction of AAS drying shrinkage related to its cracking tendency through the combination of increased dose of waterglass and reduced water to slag ratio (w/b), partial replacement of slag by pulverized fly ash or cement by-pass dust and application of organic admixtures, where significant effect on AAS hydration was observed. On the basis of the obtained results concrete mixtures, where the whole activator was replaced by the waste sludge form waterglass production, were designed and optimized in terms of shrinkage, mechanical properties and price. Selected concretes were also tested in semi-operating conditions.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalicky aktivovaná struska, technologické kaly po výrobě vodního skla, úletový popílek, by-passové cementářské odprašky, chemická přísada, smrštění, pevnost v tlaku, hydratace

KEYWORDS

Alkali-activated slag, waste sludge form waterglass production, fly ash, cement by-pass dust, chemical admixture, shrinkage, compressive strength, hydration

BÍLEK, V. Alkalicky aktivované systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 163, xxi s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. Ing. Petrovi Ptáčkovi, Ph.D., školiteli specialistovi Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. a doc. Ing. Františku Šoukalovi za trpělivost, vstřícný a přátelský přístup, ponechanou volnost při vypracovávání této disertační práce a vůbec možnost doktorského studia na Fakultě chemické a práce na Centru materiálového výzkumu. Vřelé díky patří také Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za ochotu spolupráce na řadě projektů, vytvoření širší výzkumné skupiny zaměřené na související téma, inspirativní diskuze a naladění na podobnou notu jak po výzkumné, tak i po osobní stránce. Děkuji rovněž celému kolektivu Centra materiálového výzkumu za vytvoření přátelského prostředí a dobrou náladu, která zde panuje, a také všem jednotlivcům, kteří mně jakožto obsluha příslušných přístrojů umožnili získat řadu dat cenných nejen pro tuto práci. Za všechny bych jmenoval Ing. Radoslava Novotného, Ph.D., který díky svému zápalu pro měření na izotermickém kalorimetru neváhal obětovat řadu pátečních večerů k tomu, aby spustil připravený experiment, a také Ing. Miroslavu Mončkovou, Ph.D., jež provedla většinu analýz studovaných technologických kalů.

Zapomenout nesmím ani na kolegy z Fakulty stavební, s nimiž jsem měl tu čest spolupracovat po výzkumné i publikační stránce, ať už se jedná o skupinu kolem prof. Ing. Zbyňka Keršnera, CSc. a Ing. Hany Šimonové, Ph.D. z Ústavu stavební mechaniky, Mgr. Libora Topoláře, Ph.D. a prof. Ing. Luboše Pazdery, CSc. z Ústavu fyziky nebo Ing. Barbary Kucharczykové, Ph.D. a Ing. Dalibora Kocába, Ph.D. z Ústavu stavebního zkušebnictví. Za laskavé oponování některých článků děkuji doc. RNDr. Pavlu Rovnaníkovi, Ph.D. a Mgr. Liboru Topolářovi, Ph.D.

Vznik této disertační práce umožnila také celá řada řešených projektů, zejména pak projekt Centra materiálového výzkumu REG LO1211, projekt GA17-03670S, projektu TG01010054 a projekty specifického vysokoškolského výzkumu na VUT pod označením FAST/FCH-J-14-2371, FCH-S-14-2498, FCH-S-15-2813, FCH-S-16-3759, FCH-S-17-4685 a FCH/FSI-J-17-4606.

Dále děkuji společnosti České dráhy, a. s. za dostatečný komfort pro psaní disertační práce, neboť její drtivá většina byla sepsána právě během každodenního využívání jejich vlaků. Tato práce vznikala také ve vozech Dopravního podniku města Brna, a. s., takže také jemu děkuji, byť výrazně méně, poněvadž se zde v často přeplněných tramvajích pracovalo nesrovnatelně hůře.

Zvláštní poděkování patří mému otci doc. Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D., a to jednak za naočkování zajímavým oborem chemie stavebních povrchů, ale také za „objevení“ technologických kalů po výrobě vodního skla, na jejichž základě vznikla vedle této disertační práce také moje práce diplomová, ale v návaznosti na ni i projekt TG01010054. Dále svému tátovi děkuji za půjčování osobního automobilu s přívěsným vozíkem, což velmi usnadnilo dovoz velkých objemů materiálů, které byly v rámci zmiňovaného projektu i této práce rychle spotřebovávány, a v neposlední řadě děkuji jemu i společnosti ŽPSV, a. s. za umožnění poloprovozních zkoušek vyvinutých betonů.

Vůbec nejsrdečnější díky však patří mé rodině za poskytnutí zázemí nezbytného pro vznik této práce. Jmenovitě děkuji své ženě Adélce, která si mě i přes mé velké časové vytížení nejen vzala za muže, ale také mi dala syna Vlastimila, již čtvrtého nositele tohoto jména v řadě v rodové linii Bílků. Současně na tomto místě slibuji, že se budu nadále snažit být tím nejlepším manželem i tátou a že si za žádnou cenu nenechám brát příliš mnoho času, jež bych jinak mohl a chtěl věnovat svým nejbližším, nesmyslně dlouhými pracovními cestami do zahraničí, zejména pak v souvislosti s projektem MSCA-RISE-GeoDust. Tomuto projektu však děkuji za to, že jsem si více začal vážit času tráveného s rodinou a uvědomil si, že o něj nechci kvůli přehnanému pracovnímu nasazení zbytečně přicházet.

OBSAH

1 Úvod	9
2 Cíle práce.....	10
3 Teoretická část.....	11
3.1 Alkalicky aktivovaná struska.....	11
3.1.1 Vysokopecní struska	11
3.1.2 Chemické a fázové složení vysokopecní strusky	12
3.1.3 Aktivátory pro alkalickou aktivaci.....	12
3.1.4 Hydratace alkalicky aktivované strusky	13
3.1.5 Hydratační produkty AAS	15
3.2 Vodní sklo.....	17
3.2.1 Výroba vodního skla	17
3.2.2 Základní charakteristiky vodního skla	18
3.3 Smrštění silikátových pojiv	19
3.3.1 Autogenní a chemické smrštění	20
3.3.2 Smrštění vysycháním	21
3.3.3 Plastické smrštění.....	21
3.3.4 Dekalcifikační smrštění	22
3.4 Příčiny smrštění při vysychání silikátových materiálů.....	24
3.4.1 Koncept kapilárního tlaku.....	25
3.4.2 Koncept povrchové energie	26
3.4.3 Koncept rozpojovacího tlaku	27
3.4.4 Koncept Helmholtzovy volné energie	28
3.5 Faktory ovlivňující smrštění AAS a možnosti jeho potlačování	29
3.5.1 Vliv ošetřování.....	29
3.5.2 Typ aktivátoru.....	31
3.5.3 Charakteristiky vodního skla	32
3.5.4 Dávka aktivátoru	33
3.5.5 Vodní součinitel	33
3.5.6 Chemické přísady na organické bázi	34
3.5.7 Expanzivní přísady.....	37
3.5.8 Minerální příměsi.....	38
3.5.9 Rozptýlená vláknová výztuž	40
3.6 Souhrn poznatků z literární rešerše	41
4 Experimentální část	44
4.1 Přehled použitých surovin a jejich vlastností	44

4.1.1 Vysokopecní granulovaná struska	44
4.1.2 Minerální příměsi	44
4.1.3 Kamenivo	45
4.1.4 Organické přísady	45
4.1.5 Alkalické aktivátory	45
4.2 Příprava zkušebních vzorků	46
4.2.1 Příprava pastových a maltových těles	46
4.2.2 Příprava betonových těles	47
4.2.3 Označení vzorků	47
4.3 Stanovení doby tuhnutí	47
4.4 Posouzení konzistence čerstvých malt a betonů	48
4.5 Stanovení mechanických vlastností	48
4.6 Stanovení rozměrových změn při vysychání	48
4.7 Stanovení rozměrových změn v autogenních podmínkách	49
4.8 Instrumentální metody	50
4.8.1 Skenovací elektronová mikroskopie	50
4.8.2 Rtuťová intruzní porozimetrie	50
4.8.3 Izotermická kalorimetrie	51
4.8.4 Rentgenová difrakce	51
4.8.5 Analýzy pórového roztoku	51
5 Výsledky a jejich diskuze	53
5.1 Míra stejnoměrnosti složení technologických kalů po výrobě vodního skla	53
5.2 Vliv dávky aktivátoru a vodního součinitele na vlastnosti AAS	55
5.2.1 Zpracovatelnost	55
5.2.2 Doba tuhnutí	56
5.2.3 Pevnost v tlaku	58
5.2.4 Smrštění vysycháním a současné hmotnostní změny	61
5.2.5 Izotermická kalorimetrie	65
5.2.6 Rtuťová intruzní porozimetrie	66
5.2.7 Shrnutí	68
5.3 Vliv minerálních příměsí na vlastnosti AAS	69
5.3.1 Zpracovatelnost	69
5.3.2 Doba tuhnutí	71
5.3.3 Pevnost v tlaku	72
5.3.4 Smrštění vysycháním	74

5.3.5 Objemové změny v autogenních podmínkách	77
5.3.6 Izotermická kalorimetrie	78
5.3.7 Rentgenová difrakce	82
5.3.8 Rtuťová intruzní porozimetrie	85
5.3.9 Shrnutí.....	87
5.4 Vliv organických přísad na vlastnosti AAS	88
5.4.1 Zpracovatelnost.....	88
5.4.2 Doba tuhnutí.....	90
5.4.3 Pevnost v tlaku.....	91
5.4.4 Smrštění a hmotnostní úbytky vlivem vysychání	94
5.4.5 Autogenní smrštění	98
5.4.6 Izotermická kalorimetrie	99
5.4.7 Mikrostruktura	109
5.4.8 Složení pórového roztoku	111
5.4.9 Shrnutí.....	115
5.5 Přehled vybraných betonů a jejich vlastností	116
5.5.1 Betony na bázi AAS a vysokoteplotního popílku.....	116
5.5.2 Betony na bázi AAS a cementářských odprašků	120
5.5.3 Ternární alkalicky aktivované betony.....	122
5.6 Poloprovozní zkoušky	125
6 Závěr.....	134
7 Použité zdroje	137
8 Seznam použitých zkratk a symbolů	154
9 Seznam obrázků	156
10 Seznam tabulek	162
11 Seznam příloh.....	163
12 Přílohy	i
12.1 Příloha č. 1: Distribuce velikosti částic vybraných surovin	i
12.2 Příloha č. 2: Fázové složení vybraných surovin (výstupy z XRD)	ix
12.3 Příloha č. 3: Přehled použitých chemikálií a přísad organického původu.....	xviii
12.4 Příloha č. 4: Komplikovaná opakovatelnost experimentů během roku.....	xx

1 ÚVOD

Beton je v současné době vzhledem k ekonomické i surovinové dostupnosti zdaleka nepoužívanějším stavebním materiálem. Základním pojivem běžných betonů je portlandský cement (OPC), jehož výroba je bohužel velmi energeticky náročná (přibližně 4 900 MJ/t) a je též spjata s vysokými emisemi oxidu uhličitého, neboť na jednu tunu portlandského cementu připadá v průměru přibližně jedna tuna uvolněného CO₂. To činí z celkové roční světové produkce CO₂ přibližně 7 %. Kromě portlandského cementu pochopitelně spotřebovává výroba betonů i další suroviny, zejména pak písek, drť a šterk (cca 10 miliard tun ročně) a vodu (přes 1 bilion litrů ročně) [1].

Vzhledem ke zmíněným číslům a nepopiratelnému dopadu výroby cementu a potažmo betonu na životní prostředí je třeba hledat cesty, které by zajistily těmto oblastem stavebnictví co nejvyšší míru trvalé udržitelnosti. Je třeba co nejvíce prodlužovat životnost betonových konstrukcí a zlepšovat jejich mechanické vlastnosti, což umožní snížení jejich produkce, využívat sekundárních a odpadních surovin, používat méně vody atd.

Pokud jde o snižování emisí skleníkových plynů, nabízejí se namísto portlandského cementu různá alternativní pojiva. Mezi ně patří alkalicky aktivované systémy a zejména pak materiály na bázi alkalicky aktivované strusky (AAS). Pro jejich produkci se využívá vysokopecní granulované strusky, původně průmyslového odpadu, v dnešní době však hodnotné druhotné suroviny. Ta je aktivována nějakým alkalickým aktivátorem, nejčastěji hydroxidem sodným nebo vodním sklem. Následnými hydratačními reakcemi vznikají stálé produkty podobné CSH gelům, které jsou výsledkem hydratace portlandského cementu. Alkalicky aktivované materiály (AAM) se obvykle vyznačují obdobnými mechanickými vlastnostmi jako materiály na bázi portlandského cementu, mohou mít vyšší trvanlivost a odolnost vůči agresivnímu prostředí, ale také vůči vysokým teplotám. Mezi nejslabší stránky naopak patří velké autogenní a vysoušení smrštění, to je někdy považováno za jejich vůbec největší překážku pro jejich praktické uplatnění, dále obtížné řízení reologie, vysoká cena a chybějící mezinárodní standardy pro jejich testování a aplikace.

Nejpodstatnější část ceny AAM tvoří nákladný aktivátor. Náhrada původního aktivátoru odpadní či druhotnou surovinou by proto mohla produkované alkalicky aktivované materiály výrazně zlevnit, došlo by k výrazným úsporám energie, jež je nutné při výrobě alkalických hydroxidů či vodních skel vynaložit, a celý AAM by byl ještě ekologičtější. A právě tato pozitiva potenciálně přinášejí technologické kaly z výroby vodního skla, které dosud nenalézají smysluplné využití a jejichž skládkování zatěžuje životní prostředí. Tyto kaly jsou totiž vysoce alkalické, resp. tvoří je v podstatě znečištěné vodní sklo. Právě takové složení je ale předurčuje k pokusu uplatnit je pro výrobu alkalicky aktivovaných betonů.

Je tedy velkou výzvou tyto technologické kaly pro výrobu AAM využít a prorazit s tím do praxe. K tomu je však zapotřebí jednak sledovat stejnoměrnost složení tohoto odpadu, ale také eliminovat zmiňované nevýhody AAS, zejména pak vysoké smrštění a s ním související vznik trhlin v materiálu. Disertační práce tedy bude dále věnována právě studiu smrštění a možnostem jeho snižování. Získané výsledky pak poslouží jako podklad pro návrh a testování betonů na bázi strusky aktivované technologickými kaly s aplikačním potenciálem.

2 CÍLE PRÁCE

V rámci této disertační práce byly vytyčeny dva základní cíle, od nichž se odvíjí celý další postup. Primárním cílem je i prostřednictvím technologických kalů z výroby vodního skla alespoň částečně přiblížit AAS širšímu praktickému uplatnění. Velkou překážkou je však vysoké smrštění těchto materiálů a s tím související vznik trhlin, proto je druhým cílem prostudovat možnosti ovlivnění smrštění tak, aby jej bylo možné při alespoň částečném zachování ostatních užitných vlastností snížit. Za tímto účelem budou testovány jednak klasické popílký, které určitý potenciál na základě literární rešerše skýtají, ale také dost často přehlížené suroviny jako cementářské odprašky či popílký z fluidního spalování. Dosud velmi málo probádaná a zároveň značně perspektivní se zdá být oblast aplikace přísad pro redukcí smrštění AAS, a proto bude pozornost zaměřena také sem.

Experimenty v malém měřítku budou provedeny na pastách a maltách aktivovaných vodním sklem, které je svým složením pochopitelně nejbližší aktivátoru ve formě technologických kalů. Základním cílem práce je dlouhodobé sledování stejnoměrnosti složení těchto kalů, což je z praktického hlediska velmi důležité. S těmito kaly pak budou provedeny experimenty na betonových vzorcích a vybrané betonové směsi budou testovány v poloprovozních zkouškách. Z hlediska vodního skla bude pozornost věnována vlivu jeho dávky na smrštění AAS v kombinaci s ošetřováním. Práci bude doplňovat studium mechanismů funkce jednotlivých přísad a s tím související aplikace instrumentálních technik, například izotermická vodivostní kalorimetrie, skenovací elektronové mikroskopie (SEM), rtuťové intruzní porozimetrie (MIP), rentgenové difrakce (XRD) a další. Studován bude také vliv jednotlivých přísad na vlastnosti připravených směsí (zpracovatelnost, doba tuhnutí, mechanické vlastnosti). Cíle práce lze tedy v bodech vyjádřit následovně:

- 1) Literární rešerše zaměřená na alkalickou aktivaci strusky a smrštění silikátových pojiv.
- 2) Analýzy složení vstupních surovin, zejména pak odpadního aktivátoru a sledování stejnoměrnosti jeho složení z dlouhodobého hlediska.
- 3) Vliv minerálních příměsí a organických přísad na smrštění AAS, další užité vlastnosti a hydrataci.
- 4) Vliv dávky aktivátoru na smrštění AAS, další užité vlastnosti a hydrataci.
- 5) Využití získaných poznatků pro návrh betonových směsí s aplikačním potenciálem, jejich testování a výroba prefabrikátů v poloprovozních podmínkách.
- 6) Diskuze získaných výsledků, sepsání závěrečné práce

3 TEORETICKÁ ČÁST

Cílem teoretické části je souhrn dosavadních poznatků z oblasti alkalické aktivace (kap. 3.1), zejména alkalické aktivace vysokopecní strusky vodním sklem. Použití vodního skla (kap. 3.2) není náhodné, ale bylo vybráno vzhledem k jisté podobnosti se zmiňovaným odpadním alkalickým aktivátorem, ale také proto, že právě v jeho případě dochází k vysokému smrštění, jehož snižování je pro širší uplatnění studovaného odpadního aktivátoru zásadní. Proto další tři kapitoly (3.3, 3.4 a 3.5) shrnují jednak nejčastěji zmiňované poznatky z oblasti původu smrštění silikátových pojiv a jednak dosud studované informace o možnostech jeho snižování.

3.1 Alkalicky aktivovaná struska

Úvodní podkapitoly se věnují představení vysokopecní strusky z hlediska jejího původu a složení, dále jsou zmiňovány nejčastěji používané aktivátory pro její alkalickou aktivaci a závěrem je rozebírán samotný proces alkalické aktivace strusky a vznikající hydratační produkty s důrazem na aktivaci vodním sklem.

3.1.1 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska, původně odpad z výroby železa, dnes však cenná druhotná surovina, vzniká, jak již sám název napovídá, ve vysokých pecích, kde umožňuje odstraňovat z železa SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , sloučeniny síry a další nečistoty. Díky své nižší hustotě plave struska na povrchu železa, odkud je čas od času odpichována. Se vzrůstajícím poměrem CaO/SiO_2 ve strusce vzrůstají její odsiřovací schopnosti. Výhodné je, aby měla struska nízkou teplotu tání a dobré reologické vlastnosti. To lze upravovat například složením struskotvorné přísady [2]. Vzhledem k co možná nejnižším nákladům na výrobu surového železa je snahou dosáhnout takového složení strusky, které v ternárním diagramu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ odpovídá eutektiku mezi pseudowollastonitem, gehlenitem a anortitem [1; 3].

Struska je odpichována z vysoké pece jako tavenina, která v sobě obsahuje řadu rozpuštěných plynů. Podmínky chlazení ovlivňují jak na mineralogické složení strusky, tak také množství a velikost bublin, které se v ní při jejím ztuhnutí zachytí. Chlazení tedy ovlivňuje množství krystalických fází ve strusce, její porozitu a objemovou hmotnost. Na základě použité technologie chlazení lze tedy připravit tři základní typy vysokopecní strusky [4]:

- vzduchem chlazená vysokopecní struska,
- expandovaná vysokopecní struska,
- granulovaná vysokopecní struska.

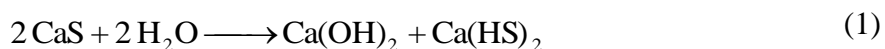
Vzduchem chlazená struska má vzhledem k pomalé rychlosti chlazení krystalický charakter a používá se zejména do podkladových vrstev vozovek a jako kamenivo do betonů a asfaltů. Pokud je nadrcená pouze na velikost hrubého kameniva, má vzhledem k poréznímu charakteru až o 20 % nižší objemovou hmotnost než přírodní kamenivo. Ještě nižší objemové hmotnosti strusky lze dosáhnout jejím napěněním (expandováním), z čeho vyplývá její použití jako lehčeného kameniva. Velmi rychlým ochlazením struskové taveniny vzniká tzv. granulovaná struska charakteristická vysokým obsahem skelné fáze, díky níž vykazuje latentně hydraulické vlastnosti, a lze ji s úspěchem přidávat k portlandskému cementu, nebo alkalicky aktivovat, což je i tématem této práce.

3.1.2 Chemické a fázové složení vysokopecní strusky

Chemické složení strusky se odvíjí od nečistot v železné rudě a koksu, ale také v závislosti na použitých struskotvorných přísadách [3]. Svým oxidovým složením se struska do jisté míry kvalitativně podobá portlandskému cementu, liší se však obsahem jednotlivých oxidů. Pro srovnávání chemického složení strusky se v praxi používají obvykle různé poměry obsahu příslušných oxidů. Patrně nejznámějším je tzv. modul zásaditosti, který je vyjádřen poměrem součtu hmotnostního obsahu zásaditých oxidů CaO a MgO a součtu SiO₂ a Al₂O₃ [5]. Je-li tento poměr vyšší než 1, označuje se struska jako zásaditá, v opačném případě ji považujeme za kyselou [6]. Pro alkalickou aktivaci jsou vhodnější strusky zásadité [7]. Podle Tallinga a Brandštetra [8] jsou pro alkalickou aktivaci obecně vhodné strusky s poměrem CaO/SiO₂ pohybujícím se v intervalu 0,5–2,0 a Al₂O₃/SiO₂ v rozmezí 0,1–0,6.

Ben Haha a kol. [9] uvádějí, že u strusky aktivované vodním sklem je pro vývoj tlakových pevností výhodný vysoký obsah MgO. S rostoucím obsahem MgO ve strusce se zároveň snižovalo množství hliníku v hlavní pojivové fázi, kalcium-aluminát-silikát-hydrátu (CASH), neboť tento se spotřeboval převážně na tvorbu hydrotalcitu. Zvýšení mechanických pevností autoři připisují většímu množství pojivových fází. Při aktivaci NaOH byl však vliv MgO na studované vlastnosti velmi malý. Stejný kolektiv autorů studoval také vliv obsahu Al₂O₃ [10]. Na rozdíl od MgO má zvýšený obsah Al₂O₃ na vývoj pevností v prvních dnech hydratace negativní vliv. Zvýšený obsah Al₂O₃ vede k vyššímu zastoupení hliníku v CASH gelu a tvoří se také strätlingit. Po 28 dnech ve struktuře ani v mechanických vlastnostech zaznamenány podstatné rozdíly nebyly.

Pokud jde o složení fázové, granulovaná vysokopecní struska sestává především z amorfni fáze, jejíž přítomnost je pro reaktivitu strusky zcela zásadní. Do jisté míry se objevují i fáze krystalické, jejichž přítomnost je kromě podmínek chlazení dána právě chemickým složením strusky. Nejčastěji se u kyselých strusek objevuje anortit a diopsid, zatímco u strusek neutrálních a zásaditých jsou to na CaO a MgO bohatší fáze jako melilit, gehlenit, akermanit, merwinat a další [6]. Jedinou samostatně hydratace schopnou krystalickou fází ve vysokopecních struskách bývá β-C₂S. Síra se nejčastěji vyskytuje ve formě oldhamitu CaS [2]. Tento se podle Kurdowskiho [5] může v souladu s rovnicí (1) také podílet na hydrataci strusky ve vodě.



3.1.3 Aktivátory pro alkalickou aktivaci

Jako alkalické aktivátory pro aktivaci vysokopecní strusky se obvykle používají hydroxidy a soli alkalických kovů. Podle Glukhovského je lze rozdělit do šesti skupin [2]:

- hydroxidy alkalických kovů ... MOH
- křemičitany ... M₂O · nSiO₂
- nekřemičitanové soli slabých kyselin a silných zásad ... M₂CO₃, M₂SO₃, M₃PO₄ atd.
- nekřemičitanové soli silných kyselin ... M₂SO₄
- hlinitany ... M₂O · nAl₂O₃
- hlinitokřemičitany ... M₂O · Al₂O₃ · (2–6)SiO₂

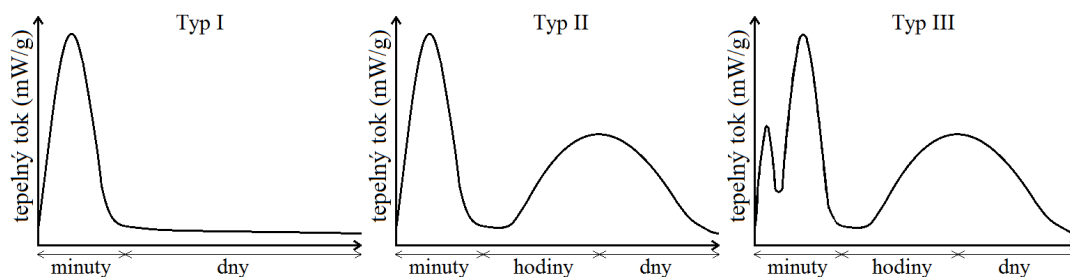
Nejčastěji se pro alkalickou aktivaci používají sodné sloučeniny z prvních čtyř skupin. Tyto sloučeniny jsou totiž nejlépe dostupné a zároveň ekonomicky přijatelné. V laboratorním měřítku byly testovány také draselné sloučeniny, ovšem tyto jsou dražší [11]. Volba aktivátoru je z hlediska vývoje mechanických vlastností jedním z nejdůležitějších parametrů při přípravě alkalicky aktivovaných materiálů [12].

Účinnost aktivátoru je silně závislá na pH, neboť to řídí počáteční rozpouštění prekursoru a následné kondenzační reakce [13; 14]. S rostoucím pH rozpustnost vápníku klesá, zatímco rozpustnost oxidu křemičitého a hlinitého roste. Ačkoli mají roztoky NaOH výrazně vyšší pH než vodní skla při obdobné koncentraci, v obou případech zreaguje srovnatelné množství strusky, přičemž vodním sklem aktivované systémy dosáhnou vyšších tlakových pevností, jak z řady studií shrnuje zdroj [15]. To je dáno příspěvkem křemičitanových jednotek ve vodním skle, které mohou reagovat s vápenatými ionty za tvorby CASH fáze [16]. Spotřebování vápenatých iontů v roztoku navíc podporuje jejich další uvolňování ze strusky.

3.1.4 Hydratace alkalicky aktivované strusky

Právě v závislosti na použitém aktivátoru popsal Shi a Day [17] v zásadě tři typy kalorimetrických křivek (*Obr. 1*). V prvním typu modelu se objevuje pouze jediný pík, a to během prvních minut hydratace. Jedná se například o strusku ve vodě, nebo v roztoku Na_2HPO_4 při teplotě 25 °C i 50 °C. V těchto případech struska obvykle prakticky netvrdne. V případě druhého typu se již objevují píky dva: jeden před indukční periodou a jeden po indukční periodě. Do tohoto typu spadá např. struska aktivovaná NaOH při 25 °C i 50 °C. Tento typ křivek tvarově připomíná křivky charakterizující vývoj hydratačního tepla při hydrataci běžného portlandského cementu.

U třetího typu lze na rozdíl od typu druhého nalézt dokonce dva píky v předindukční periodě. Vzájemná velikost těchto píků se může lišit v závislosti na typu aktivátoru a teplotě při hydrataci. V případě studie [17] odpovídá třetímu typu struska aktivovaná Na_2SiO_3 a Na_2CO_3 při 25 °C, Na_3PO_4 při 50 °C a NaF při 25 °C i 50 °C. Vzhledem k tomu, že jsou v tomto případě dva počáteční píky velmi blízko u sebe, může dojít v závislosti na dávce aktivátoru, vlastnostem strusky a teplotě k jejich sloučení. To bylo pozorováno při hydrataci strusky aktivované Na_2SiO_3 a Na_2CO_3 při 50 °C. Ačkoli zmíněné aktivátory spadají do stejného modelového typu, průběh hydratace strusky je odlišný v závislosti na typu aniontové skupiny. Vzhledem ke své nízké rozpustnosti se tvoří různé vedlejší produkty: Při aktivaci Na_2SiO_3 vzniká primární CSH gel reakcí $[\text{SiO}_4]^{4-}$ z aktivátoru a Ca^{2+} uvolněných ze strusky, analogicky CaCO_3 v případě aktivace Na_2CO_3 , u aktivace Na_3PO_4 pak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Tvorba těchto produktů odpovídá druhému z píků v předindukční periodě [17]. Pro ilustraci viz *Tab. 1*, kde jsou uvedené hodnoty součinu rozpustnosti pro různé vápenaté sloučeniny.



Obr. 1. Schéma modelů hydratace AAS, vytvořeno podle [17]

Tab. 1. Orientační hodnoty součinu rozpustnosti vybraných vápenatých sloučenin (čerpáno ze souhrnů v pracích [17; 18])

Sloučenina	Součin rozpustnosti	Sloučenina	Součin rozpustnosti
Ca(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	C ₄ AŠH ₁₂	$5,5 \cdot 10^{-30}$
CSH [*]	10^{-24} až 10^{-8}	CaCO ₃	$2,8 \cdot 10^{-19}$
C ₄ AH ₁₃	$4,0 \cdot 10^{-28}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
C ₂ ASH ₈ ^{**}	$2,0 \cdot 10^{-20}$	CaF ₂	$2,7 \cdot 10^{-11}$
C ₆ AŠ ₃ H ₃₂	$1,3 \cdot 10^{-45}$	CaHPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-7}$

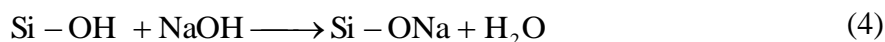
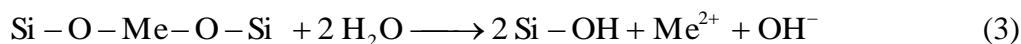
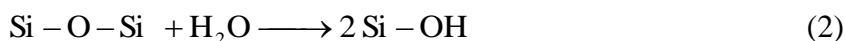
* Čím nižší poměr CaO/SiO₂, tím vyšší součin rozpustnosti CSH gelu.

** Diametrálně odlišné hodnoty v obou pracích – dle [17]: $8,1 \cdot 10^{-52}$

Vývoj struktury AAS je velmi komplexní proces, při němž dochází nejprve k rozpuštění skelné fáze. Poté následují polykondenzační reakce a precipitace vznikajících reakčních produktů. Mnozí autoři [15; 16; 17; 18; 19; 20; 21] tak alkalickou aktivaci strusky popisují jako heterogenní proces, při němž se uplatňují tyto čtyři mechanismy:

- 1) rozpouštění skelné fáze,
- 2) nukleace a růst pevných hydratačních produktů,
- 3) interakce a procesy probíhající na fázovém rozhraní,
- 4) pokračování reakcí, při nichž se uplatňují chemické rovnováhy a difuze reaktantů přes již vytvořenou vrstvu reakčních produktů.

První krok, tedy rozpouštění skelné fáze při vysokém pH, lze podle Krizana a Zivanovice [22] popsat jako přerušování vazeb Me–O, kde Me = Ca, Mg; Si–O–Si, Al–O–Al a Al–O–Si. Protože vazby Me–O jsou výrazně slabší než vazby Al–O a Si–O, uvolní se do okolního roztoku více vápenatých a hořečnatých iontů, čímž se povrchová vrstvička zrna strusky rychle obohacuje o křemík a hliník. Hydrolýze podléhají také vazby Si–O–Si (2) a Si–O–Me–O–Si (3) za vzniku silanolových skupin (Si–OH). Ty reagují s hydroxidem alkalického kovu podle rovnice (4), čímž vnikají alkalické křemičitanové schopné iontové výměny s dvojmocnými kationty. Dochází tak ke tvorbě produktů podobným CSH gelu známého z hydratace portlandského cementu. V podobném duchu jako křemík v systému vystupuje i hliník, který může být přítomen jak v roztoku v podobě hydroxohlinitanů [Al(OH)₄][–], tak ve formě povrchových skupin Al–OH [22]. To, jestli se do roztoku uvolňuje současně obdobné množství hlinitanových i křemičitanových iontů, nebo jestli se uvolňují různou rychlostí, závisí na typu aluminosilikátového skla a také na podmínkách okolního prostředí [23].



Vývoj hydratačního tepla AAS je, krom výše zmiňovaného typu aktivátoru, ovlivněn celou řadou faktorů. Jmenujme zde alespoň dávku aktivátoru, teplotu při hydrataci, vodní součinitel (w/b) a pH na počátku reakce. Aby situace nebyla příliš jednoduchá, vliv těchto jednotlivých faktorů se do značné míry vzájemně ovlivňuje. Například zvýšení teploty z 25 °C na 50 °C při

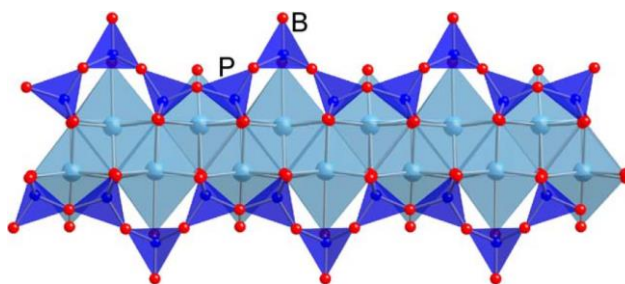
aktivaci NaOH a Na_2CO_3 rozdílly ve vývoji celkového tepla pro různé dávky těchto aktivátorů zvyšuje, zatímco při aktivaci vodním sklem smazává [2]. Zároveň vede zvýšení teploty k výraznému urychlení hydratace, protože se hlavní hydratační pík objevuje dříve a bývá ostřejší [24]. Pro konstantní obsah Na_2O se s rostoucím křemičitým modulem hydratace zpomaluje [22], zvláště je-li obsah Na_2O nižší než 6 %.

U vodního součinitele také závisí na povaze aktivátoru: Při aktivaci strusky NaOH byl zaznamenán vliv vodního součinitele podobný jako u portlandského cementu. Při jeho zvýšení z 0,45 na 0,60 nedošlo k výraznému ovlivnění délky indukční periody a celkového trendu ve vývoji hydratačního tepla, pouze k mírnému snížení velikosti hlavního hydratačního píku. Naopak v případě aktivace vodním sklem je vliv vodního součinitele daleko markantnější. Jeho zvýšení vedlo k velmi výraznému prodloužení indukční periody a změnil se také tvar hlavního hydratačního píku na více difuzní, tedy širší a s nižším maximem [2].

Hydrataci alkalicky aktivované strusky pochopitelně ovlivňuje také pH na počátku a v průběhu alkalické aktivace. Pro konstantní obsah Na_2O má nejvyšší pH ze jmenovaných aktivátorů hydroxid sodný a v tomto případě je také nejkratší indukční perioda a nejvyšší hlavní hydratační pík. Ovšem při srovnání Na_2CO_3 a vodního skla má vyšší pH právě vodní sklo a přesto vykazuje delší indukční periodu. Pro aktivaci lze ale také využít NaF, jehož roztok má pH přibližně 10. Shi [2] také uvádí, že důležitější roli než pH pro vývoj hydratačního tepla hraje povaha aniontu či aniontové skupiny v aktivátoru.

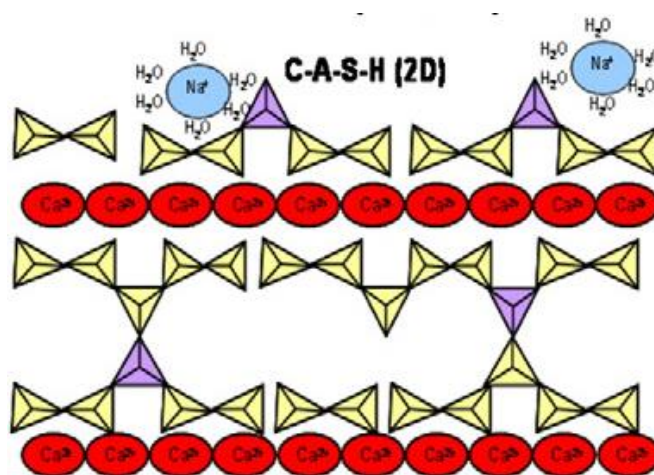
3.1.5 Hydratační produkty AAS

Hlavním produktem vznikajícím při alkalické aktivaci strusky je rentgenově amorfni, nebo slabě krystalický CSH, resp. CASH gel, jehož struktura bývá podobně jako u CSH gelu vzniklého hydratací portlandského cementu odvozoována od různých tobermoritických a jennitových struktur. Pro ilustraci je uvedeno schematické znázornění struktury tobermoritu 1,4 nm (Obr. 2), kde jednotlivé křemičitanové řetězce sestávají z opakujících se trojic tvořených jedním můstkovým (B) a dvojicí párových (P) křemičitanových tetraedrů. Jednotlivé řetězce mohou být spojeny sdílením pomyslných O–O hran párových tetraedrů s vrstvou Ca–O, která je mezi nimi. Další možností spojení řetězců skýtají dva můstkové tetraedry se společným vrcholem, jak je tomu například u tobermoritu 1,1 nm [25; 26]. Oproti „dokonalému“ tobermoritu, kde jsou křemičitanové řetězce nekonečně dlouhé, se CASH gel vyznačuje defekty, kdy můstkové tetraedry často chybí, a tak mají řetězce konečnou délku, jež lze zapsat ve tvaru $3n - 1$, kde n je počet křemičitanových tetraedrů [27].



Obr. 2. Schematické znázornění struktury tobermoritu 1,4 nm: tmavě modrá – křemičitanové tetraedry, světle modrá – vrstva CaO, červená – kyslíkové atomy pojící jednotlivé strukturní jednotky, převzato z [25]

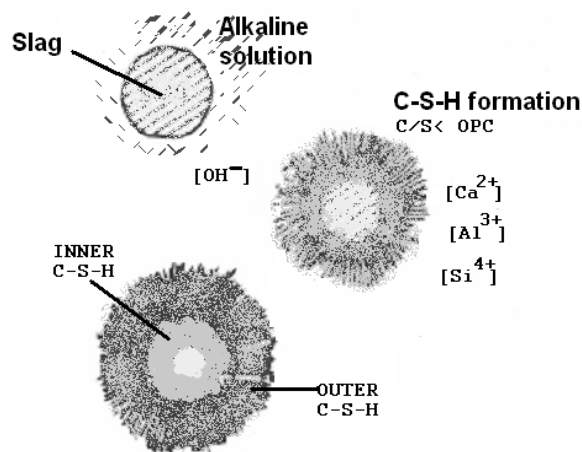
Například Puertas a kol. [28] popisují strukturu CASH gelu u vodním sklem aktivované strusky jako kombinaci strukturních jednotek tobermoritu 1,4 nm s řetězcem tvořeným 11 křemičitanovými tetraedry a tobermoritu 1,1 nm o řetězci se 14 křemičitanovými tetraedry. V případě CASH gelu dochází, jak již jeho označení napovídá, k částečné substituci iontů Si^{4+} za ionty Al^{3+} , s čímž je spojena nutnost kompenzace vzniklé nábojové změny sodnými ionty [26; 28]. Zjednodušené schéma CASH gelu znázorňuje Obr. 3. Struktura CASH však velmi závisí na použitém aktivátoru. Je-li struska aktivována vodním sklem, vzniká CASH s méně uspořádanou strukturou a nižším poměrem Ca/Si než v případě užití NaOH. To je důsledkem vyšší dostupnosti křemičitanových iontů vnášených do systému vodním sklem [29; 30]. Poměr Ca/Si u vodním sklem aktivovaných strusek s časem pomalu vzrůstá, neboť dochází k postupné hydrataci strusky [2].



Obr. 3. Schéma CASH gelu, žlutě jsou znázorněny křemičitanové tetraedry, fialově hlinitanové, červeně vápenaté ionty a modře sodné ionty se solvatovanými molekulami vody, převzato z [31]

Kromě již zmíněného CASH gelu může vznikat při alkalické aktivaci strusky také celá řada dalších vedlejších produktů, z nichž některé již byly zmíněny výše. Mezi nejběžnější patří hydrotalcit, hydrogranát s příměsí železa, ettringit, monosulfát, C_4AH_{13} , a strätlingit (C_2ASH_8) [32]. Tvorba těchto produktů závisí nejen na použitém aktivátoru a na složení použité strusky, ale i na podmínkách zrání. Například zmiňovaný hydrotalcit vzniká zejména v případě strusek s relativně vysokým obsahem MgO , naopak zeolity jako například gismondin a garronit u strusek s relativně nízkým obsahem ($< 5\%$) MgO a vysokým obsahem Al_2O_3 [15]. Detekce některých fází pomocí XRD bývá někdy komplikovaná, protože tyto nebývají vždy krystalické nebo se mísí s CASH gelem. Jedná se například právě o hydrotalcit a katoit [33]. Zajímavé je, že vzhledem k jeho daleko vyšší rozpustnosti ve srovnání s CSH, CAH a CASH nedochází k tvorbě portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [17].

Nedávné studie také prokázaly, že určité množství chemicky vázaných Ca^{2+} iontů může být v CASH nahrazeno Na^+ . Vznikají tak dva typy gelů: CASH (vnější produkt) a C(N)ASH (vnitřní produkt), a to jak u strusek aktivovaných jak NaOH, tak i vodním sklem [34; 35]. C(N)ASH gely byly rovněž pozorovány na rozhraní mezi maticí na bázi vodním sklem aktivované strusky a křemičitým kamenivem [15]. Model hydratace AAS dle [36] je znázorněn na Obr. 4.



Obr. 4. Teoretický model mechanismu alkalické aktivace strusky, převzato z [36]

3.2 Vodní sklo

Termínem vodní sklo se označuje koloidní roztok křemičitanu alkalického kovu, resp. systémů s obecným vzorcem $M_2O \cdot nSiO_2$. Poprvé bylo objeveno Van Helmoltem již v roce 1640. Na další znovuoobjevení čekalo vodní sklo až do roku 1818. Tehdy Johann Nepomuk von Fuchs smíchal siliku s potaší a pozoroval sklovité vlastnosti vzniklého roztoku, jenž pojmenoval jako vodní sklo. Přestože při svých experimentech našel několikero možné uplatnění vodního skla, populárnějším se ale stalo až ve druhé polovině 19. století, když se začalo používat pro výrobu mýdel [2].

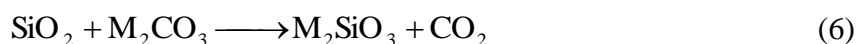
Vodní sklo má velmi různorodé použití, běžně se používá jako pojivo při výrobě slévarenských forem, další využití nachází v průmyslu stavebním, chemickém a papírenském, používá se též konzervaci vajec a při zpracování tuků [37; 38]. Vodní sklo je rovněž i díky obsahu rozpuštěných křemičitanů výborný aktivátor pro alkalickou aktivaci [28], jak již bylo uvedeno.

Na vzduchu se vodní sklo vlivem reakce se vzdušným CO_2 , resp. H_2CO_3 , vytvrzuje. Dochází totiž ke tvorbě křemičitého gelu a příslušného alkalického uhličitanu M_2CO_3 (5) [37]



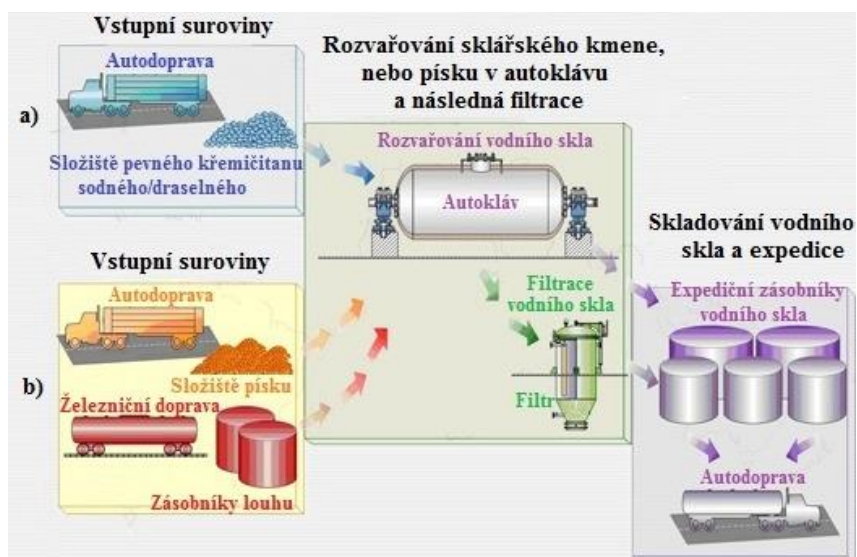
3.2.1 Výroba vodního skla

Dva základní způsoby výroby vodního skla ilustruje Obr. 5. Tradiční způsob (a) spočívá v utavení skloviny ze sklářského písku a příslušného bezvodého alkalického uhličitanu při teplotách 1 400–1 600 °C (6), která se po prudkém ochlazení drtí a následně rozpouští ve vodě v autoklávu při zvýšeném tlaku a teplotách přibližně 140–160 °C [39].



Druhý způsob výroby vodního skla (b) spočívá v působení příslušného alkalického hydroxidu na čistý křemičitý písek. Toto probíhá, podobně jako výše uvedený způsob, v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku [39]. Nezreagovaný pevný podíl se od získaného produktu oddělí filtrací. Právě tento zbytek po filtraci jsou v této práci používané technologické kaly.

K vodním sklům s vysokým křemičitým modulem (kap. 3.2.2) se pro jeho snížení přidává NaOH. Toto obecně není vhodné dělat přímo na místě těsně před konkrétní aplikací. Také lze očekávat navzdory stejné koncentraci a modulu poněkud odlišný charakter křemičitanových částic v upraveném roztoku ve srovnání s přímo vyrobeným [2]. V případě druhého jmenovaného způsobu výroby (b) lze křemičitý modul řídit také délkou hydrotermální reakce [40].



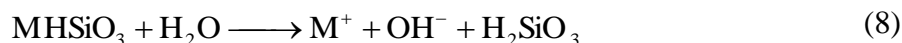
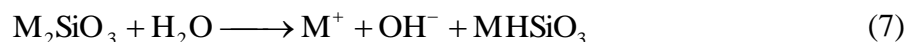
Obr. 5. Schéma výroby vodního skla, převzato z [39] a mírně upraveno

3.2.2 Základní charakteristiky vodního skla

Jednou z nejzákladnějších charakteristik vodního skla je tzv. křemičitý modul, což je molární poměr obsahu SiO_2 a M_2O ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Ten může teoreticky nabývat jakýchkoli kladných hodnot, nicméně v komerčně dodávaných vodních sklech se pohybuje v rozmezí 0,40–4,1, neboť mimo tento interval je stabilita vodních skel omezená [2].

U vodního skla se obvykle stanovuje také hustota, viskozita a pH. Tyto vlastnosti závisejí zejména na koncentraci vodního skla a na jeho křemičitém modulu. Z reologického hlediska je vodní sklo newtonskou kapalinou, proto je lépe odhadovat uvedené vlastnosti z jeho hustoty než z viskozity. Viskozita vodního skla se navíc může měnit jeho stárnutím [41]. Se zvyšujícím se křemičitém modulem a koncentrací viskozita vodního skla velmi strmě vzrůstá. Se zvyšující se teplotou naopak viskozita velmi prudce klesá, ovšem zároveň se snižuje rozpustnost některých metakřemičtanů. Rovněž platí, že draselná vodní skla mají viskozitu výrazně nižší než sodná. Směsi se sodnými vodními skly se také více lepí na komponenty míchací aparatury, ovšem základní nevýhodou draselných vodních skel je jejich vysoká cena [11], jak již bylo dříve zmíněno.

Vzhledem k tomu, že jsou vodní skla roztoky slabé kyseliny a silné zásady, je jejich pH vysoce alkalické. Alkalita vodního skla stoupá s koncentrací, ovšem pouze do určité meze, za kterou se nemění. Přejít hydroxidových aniontů do roztoku popisují rovnice (7) a (8). Při tomto procesu vzniká kyselina metakřemičitá, která polykondenzuje za vzniku větších molekul, jejichž spojováním dochází ke vzniku gelové struktury [37; 38].



Zatímco hustotu a pH vodního skla lze stanovit velmi jednoduše pomocí hustoměru, resp. pH metru, křemičitý modul vyžaduje poněkud složitější analytický postup. Dle [38] se obsah alkalického oxidu stanovuje titrací kyselinou chlorovodíkovou na indikátor methylořanž. K tomuto roztoku se pro stanovení SiO_2 přidá methylčerveň, fluorid sodný a nadbytek odměrného roztoku HCl , který se potenciometricky titruje odměrným roztokem hydroxidu draselného. Vzhledem k čistotě NaF je velmi vhodné provést také slepé stanovení. Stanovení SiO_2 lze provést například také gravimetricky, popř. fotokalorimetricky reakcí s kyselinou molybdenovou [2]. Jiný přístup ke stanovení složení vodního skla uvádějí Bednařík a Vondruška [42]. Jedná se o konduktometrickou titraci zředěného roztoku vodního skla odměrným roztokem HCl .

Kromě vodních skel, která jsou běžnější, mohou být k dostání křemičitany sodné i v pevném stavu. Jejich rozpouštění je endotermický proces, rychlost rozpouštění a rozpustnost amorfních křemičitanů klesá s jejich rostoucím křemičitým modulem. Pokud je křemičitý modul nižší než dva, je rozpouštění kongruentní, zatímco v opačném případě se jedná o složitý inkongruentní proces, který není zcela probádán. Svou roli zde sehrává celá řada faktorů jako například teplota, poměr množství vody a rozpouštěného křemičitanu, jeho křemičitý modul, granulometrie a přísady a nečistoty. Obecně rychleji dochází k vyluhování alkálií do roztoku, zatímco křemičitanová síť se rozpouští pomaleji a zvláště u skel s vyšším křemičitým modulem za normálních teplot k jejímu úplnému rozpuštění nemusí vůbec dojít. Rozpouštění křemičitanů se zpomaluje se vzrůstajícím křemičitým modulem a velikostí jeho částic. Krom toho se hydratované křemičitany rozpouštějí výrazně rychleji než křemičitany bezvodé [2].

Existují též dezalkalizovaná vodní skla, což jsou v podstatě koloidní roztoky oxidu křemičitého ve vodném roztoku o pH přibližně 8,5–10. Při tomto pH jsou disperze nejstabilnější. Stabilizační alkálií bývá nejčastěji NaOH , přičemž jeho hmotnostní obsah přepočtený na Na_2O činí cca 0,1–0,6 %. Velikost dispergovaných částic amorfního SiO_2 se pohybuje přibližně v rozmezí 10–20 μm . Dezalkalizovaná vodní skla se obvykle používají jako složka injektážních směsí pro tvorbu hydroizolačních clon. Podobně jako u mnoha aplikací vodního skla využívají také aplikace dezalkalizovaného vodního skla gelaci SiO_2 . K té může docházet kromě odpaření vody také změnou pH na hodnotu 5–6 nebo přidávkou elektrolytů, organických s vodou nemísitelných rozpouštědel, kvaternárních bází, kationaktivních tenzidů a podobně [37].

3.3 Smrštění silikátových pojiv

Smrštění je definováno jako snižování objemu materiálu za konstantní teploty bez vnějšího zatěžování. Je to velmi důležitá materiálová vlastnost, která výrazně ovlivňuje chování materiálu z dlouhodobého hlediska. U betonů v praxi často vede ke vzniku trhlin, čímž negativně ovlivňuje jak jejich mechanické vlastnosti, tak i trvanlivost. Pro co možná nejdelší životnost betonových konstrukcí je tedy potlačení smrštění zcela zásadní. A právě vliv řady faktorů na smrštění AAS je jedním z cílů této kapitoly, nejprve je však snahou uceleně

shrnout poznatky týkající se původu smrštění. Vzhledem k bohaté literatuře týkající se tohoto tématu u materiálů na bázi portlandského cementu, bylo čerpáno právě z těchto zdrojů s předpokladem jistých analogií pro materiály na bázi AAS. Koneckonců termodynamika smrštění vysycháním ve své podstatě nerozlišuje typ materiálu, ale zabývá se veličinami, které hrají pro smršťování zásadní roli. Ostatně první práce s touto tematikou publikoval počátkem 30. let minulého století Bangham, jenž pracoval s dřevěným uhlím [43; 44; 45].

Podle Wittmana a kol. [46] je smrštění betonu výsledkem působení těchto tří nezávislých faktorů:

- změny ve vlhkosti materiálu,
- chemické reakce,
- fyzikální interakce povrchů nanočástic hydratačních produktů a pórového roztoku.

Aby bylo možné smrštění efektivně minimalizovat, je třeba dokonale porozumět jeho mechanismům. Systém, ať už se jedná o běžný cement či AAS, však doslova žije, tedy neustále se mění, čímž vše výrazně komplikuje: Hydratační reakce probíhají postupně, mění se objemový poměr mezi pevnou a kapalnou fází, hlavním hydratačním produktem je gel obsahující póry o nanometrových velikostech, jedná se o viskoelastický materiál, jehož rychlost relaxace výrazně klesá s postupujícími hydratačními reakcemi, částice kameniva lokálně působí proti smrštění, což má za následek tvorbu trhlin, a v neposlední řadě se v čase mění složení a vlivem vysychání i koncentrace pórového roztoku [47].

U silikátových pojiv se na základě běžného makroskopického pozorování rozlišují následující typy smrštění [2; 48]:

- autogenní a chemické smrštění (kap. 3.3.1),
- smrštění vysycháním (kap. 3.3.2),
- plastické smrštění (kap. 3.3.3),
- dekalcificační smrštění (kap. 3.3.4).

3.3.1 Autogenní a chemické smrštění

Autogenní deformace lze definovat jako makroskopické objemové změny uzavřeného systému za izotermických podmínek, který současně není vystaven působení vnějších sil [49]. Autogenní smrštění je výsledkem působení dvou příspěvků: chemického smrštění a smrštění samovysycháním [2]. Chemické smrštění je dáno tím, že objem výchozích látek, např. cementu a vody, je větší než objem hydratačních produktů [50]. Beltzung a Wittman [51] dále u chemického smrštění rozlišují dvě jeho složky, a to rozpouštěcí smrštění, k němuž dochází v úvodních hodinách hydratace, a hydratační smrštění, ke kterému dochází před i po indukční periodě vlivem chemických reakcí při tvorbě pojivové fáze. Chemické smrštění je také jedním z faktorů využívaných pro zjišťování stupně hydratace [32]. Studie [32] rovněž shrnuje, že chemické smrštění AAS je při 100% relativní vlhkosti (RH) výrazně větší než u portlandského cementu (více než 11 ml/100 g strusky oproti 6,6–9,9 ml/100 g cementu). Větší chemické smrštění AAS zdůvodňuje Thomas a kol. [52] skelným charakterem strusky, a tedy méně těsným uspořádáním atomů ve struktuře než u krystalických fází v portlandském cementu. Naopak Sakulich a Bentz [53] zaznamenali, alespoň v prvních dnech hydratace, nižší chemické smrštění vodním sklem aktivované strusky než portlandského cementu.

Vzájemný vztah mezi chemickým a autogenním smrštěním však neexistuje, neboť přestože při hydratačních reakcích sice dochází k chemickému smrštění, celý systém se ve výsledku může i rozpínat [50]. Není to zase tak překvapivé, neboť jinak by nemohly fungovat například dobře známé expanzivní přísady využívající tvorbu ettringitu či portlanditu. Tvorba i těchto fází je spjata s chemickým smrštěním, které činí přibližně 10,5 % u ettringitu a 5,7 % u portlanditu [54]. Expanzivní účinek je umožněn lokalizací vzniku těchto produktů v hydratující cementové pastě, kde není dost místa pro vývin jejich krystalů, což má za následek vznik krystalizačních tlaků, které jsou za rozpínání zodpovědné [55].

Dokud je hydratující pasta v kapalném stavu, je velmi snadno deformovatelná a smršťuje se vlivem chemického smrštění. Jak ale hydratace pokračuje a pasta tuhne, stává se z ní viskoelastická pevná fáze, která začíná deformacím více odolávat, a vznikají v ní póry. Voda uvnitř těchto pórů je ale spotřebovávána hydratačními reakcemi, čímž dochází k tzv. samovysychání. To má za následek smršťování systému, zejména pak v případě nízkých vodních součinitelů. V současné době, kdy jsou moderní vysokohodnotné a vysokopevnostní betony, tedy může být autogenní smrštění vážným problémem a může vést ke vzniku trhlinek v těchto betonech [56]. Se zvyšujícím se vodním součinitelem autogenní smrštění klesá a v případě pasty s $w/b = 0,6$ byla v prvních dnech od namíchání dokonce pozorována určitá expanze systému, ovšem po cca 25 dnech již i zde začínalo docházet ke smršťování [57].

3.3.2 Smrštění vysycháním

Dalším samostatným typem smrštění je tzv. smrštění vysycháním. Na rozdíl samovysychání zde cementová pasta netvoří uzavřený systém, nýbrž dochází k migraci vody mimo těleso. Nejčastěji skloňovanými mechanismy smrštění/rozpínání vlivem změn ve vlhkosti materiálu je působení kapilárního tlaku, změny povrchové energie a rozdělovací tlak. Popisu těchto mechanismů je detailněji věnována kapitola 3.4. Vysoušecí smrštění je vzhledem ke svému rozsahu často považováno za vůbec nejnebezpečnější typ smrštění. Často vede ke vzniku typické sítě trhlin na povrchu betonu a tím jej znehodnocuje, navíc vysychání je ve většině praktických aplikací nevyhnutelné. Melo Neto a kol. [58] dokonce shrnují, že smrštění může být největší překážkou pro širší praktické uplatnění materiálů na bázi AAS, neboť ta tímto typem smrštění trpí několikanásobně více než běžný portlandský cement, což ostatně dokládají i další studie [22; 59; 60].

Větší smrštění AAS než OPC se vysvětluje několika možnými příčinami: Jedná se jednak o jinou distribuci velikosti pórů, kdy u AAS mívají na celkové porozitě daleko vyšší podíl mezopóry [59], při jejichž vysychání se v silnější míře uplatňují mechanismy smršťování popisované v kap. 2.4, a v případě vodním sklem aktivovaných strusek také tvorba křemičitého gelu a jeho následné vysychání [22]. Vyšší hodnoty smrštění u AAS také mohou být způsobeny nižším modulem pružnosti ve srovnání s OPC [61]. Velmi pravděpodobně je dalším důvodem také výrazně vyšší množství alkálií v pórovém roztoku (kap. 3.4.3, *Obr. 12*). Protože smrštění vysycháním AAS, popř. samovysycháním, ovlivňuje celá řada faktorů, které je jistě záhodno obsáhleji popsat, a protože byla na toto téma publikována celá řada vědeckých prací, věnuje se tomuto tématu celá samostatná kapitola 3.5.

3.3.3 Plastické smrštění

Doposud nezmiňovaným typem smrštění je tzv. plastické smrštění, k němuž dochází ještě před počátkem tuhnutí betonu. Hlavní roli zde opět hraje vysychání betonu, a tak jej lze

považovat za zvláštní typ vysoušecího smrštění, nebudeme-li uvažovat vliv různé rychlosti sedimentace v různých místech betonu, která také může vést ke vzniku trhlin. Již z definice je zřejmé, že nebezpečí plastického smrštění hrozí zejména při betonážích v horkém a větrném počasí. Rychlé odvádění vody z betonu však může být způsobeno také suchým podkladem pod tímto betonem, ať už se jedná o vrstvu jiného betonu či půdy. Z hlediska podmínek okolní atmosféry je podle ACI305R-91 riziko plastického smrštění obdobné pro následující hodnoty teplot a vlhkostí [48]:

- 23 °C a 30 %,
- 35 °C a 70 %,
- 41 °C a 90 %.

3.3.4 Dekalcifikační smrštění

A konečně posledním základním typem smrštění ať už pojiv na bázi OPC či AAS je smrštění dekalciфикаční. Běžným označením je také termín smrštění vlivem karbonatace, ovšem v principu je karbonatační smrštění v podstatě jen nejběžnějším typem smrštění dekalciфикаčního. Dekalcifikace cementové pasty v sobě kromě karbonatace zahrnuje také další procesy chemické degradace jako vyluhování nebo síranovou korozi, které vedou ke ztrátě vápenatých iontů z pojivové fáze [62].

Hlavními vápenatými fázemi jsou u cementových matric portlandit a CSH. Obě tyto fáze mohou podléhat dekalciфикации. Obecně platí, že dekalciфикация rychleji probíhá u portlanditu, zatímco karbonatace CSH probíhá, když není portlandit přítomný, nebo je lokálně nedostupný. Rozpouštění portlanditu může vést k poklesu pevností a trvanlivosti cementové matrice, ale také ke korozi výztuže. Dekalcifikací CSH fáze se mění její nanostruktura, neboť tím, že z mezivrstev ve struktuře CSH mizí vápenaté ionty, dochází ke vzniku silanolových skupin a jejich polymerizaci, což má za následek smršťování matrice. To se zvyšuje s klesajícím poměrem Ca/Si, zejména pak v případech, že tento klesne pod 1,2. Tento proces se někdy přirovnává ke stárnutí anorganických gelů, kde je to vzhledem k vyšší pohyblivosti jejich řetězců snazší. Rozdíl je také v tom, že u CSH je k tomu potřeba dekalciфикаční prostředí. Právě vlivem dekalciфикации se zvyšuje pohyblivost řetězců v CSH, což umožňuje jejich polymerizaci. Jak klesá poměr Ca/Si, mění se také morfologie CSH, a to z vláknité na destičkovou či lupínkovou, a obsah hydroxylových skupin v materiálu (Ca–OH, Si–OH) [62]. Bylo pozorováno, že dekalciфикация CSH daleko výrazněji snižuje modul pružnosti než rozpouštění portlanditu a materiál je pak i méně soudržný [63; 64]. Dekalcifikační experimenty se často provádějí roztokem NH_4NO_3 při pH nižším než 9, neboť za těchto podmínek dochází nejen k rozpouštění portlanditu, ale také CSH gelu [65].

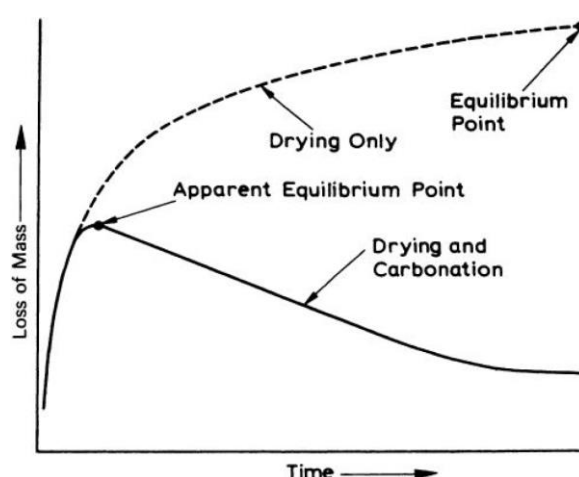
Ve velmi omezeném měřítku byla dekalciфикация studována také u materiálů na bázi AAS a porovnávány její dopady na mechanické vlastnosti s materiály na bázi OPC. Ačkoli se poměr Ca/Si v CSH gelu u AAS snižuje, a vzniká patrně křemičitý gel a CSH gel s nízkým poměrem Ca/Si, nedochází ke zdaleka tak závažnému zhoršení tlakových pevností jako u OPC. Z AAS bylo rovněž pozorováno prakticky úplné vyluhování sodných a hlinitých iontů z CSH, částečné rozpouštění merwinitu v nezreagovaných zrnech strusky a malé změny ve struktuře hydrotalcitu. Autoři této studie, Komljenović a kol. [65], vysvětlují lepší odolnost AAS proti dekalciфикации ve srovnání s OPC hned několika body:

- absence portlanditu,

- vysoký stupeň polymerizace křemičitanových řetězců v CSH gelu AAS,
- nízké zastoupení hliníku na úkor křemíku v CSH gelu AAS,
- vytvoření ochranné vrstvičky křemičitanového gelu v průběhu dekalifikace.

Vyšší odolnost AAS než OPC pro dekalifikaci pozoroval i Varga a kol. [66], kteří tato pozorování také zdůvodňují zejména zásaditějším CSH gelem u OPC a jeho nižší hustotou. Podstatný vliv na průběh dekalifikace AAS měl také obsah Al_2O_3 a MgO v použité strusce. Při nižším obsahu MgO vznikaly gely s delšími a více sestíťovanými řetězci, a tedy gely stabilnější, než které byly spolu s hydrotalcitickými fázemi pozorovány u směsí s vyšším obsahem MgO . Při interakcích roztoku NH_4NO_3 s AAS také docházelo ke tvorbě $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Jak již bylo uvedeno, k dekalifikaci a s ní spojenému smrštění může docházet také vlivem karbonatace. Udává se [48], že karbonatace probíhá v rozmezí relativní vlhkosti 25–100 %, neboť v prvním případě není v pórech dost vody pro absorpci CO_2 a vznik kyseliny uhličitě, zatímco při 100% vlhkosti je difuze CO_2 do pórů zaplněných vodou velmi pomalá. Vzhledem k omezenému prostoru v této práci nelze karbonataci rozebírat příliš podrobně, snahou zde je zaměřit se právě na souvislosti smrštěním. Zde je určitým paradoxem, že vůbec ke smrštění dochází, když cementová pasta oxid uhličitý pohlcuje a když mají všechny formy CaCO_3 větší objem než portlandit (o 3 % aragonit, o 12 % kalcit a o 19 % vaterit) [67]. Neville [48] jako možné vysvětlení uvádí rozpouštění krystalů portlanditu, které jsou pod tlakem matrice vlivem současně působícího smrštění vysycháním, a následnou depozicí krystalů CaCO_3 v místech, kde takový tlak nepůsobí. V případě karbonatace CSH lze smrštění vysvětlit v předcházejícím odstavci popisovanou polymerizací jeho řetězců. To, že se karbonatační smrštění obvykle uplatňuje zároveň s vysoušecím smrštěním, může zkreslovat výsledky právě z experimentů orientovaných smrštění vysycháním. Jsou-li zároveň měřeny také hmotnostní změny studovaných vzorků, může být hmotnostní úbytek vlivem vysychání kompenzován karbonatací, a tak působit mylným dojmem, že již k vysychání nedochází, tedy že bylo při dané RH dosaženo rovnováhy (Obr. 6).



Obr. 6. Hmotnostní změny betonu při vysychání a karbonataci, převzato z [48]

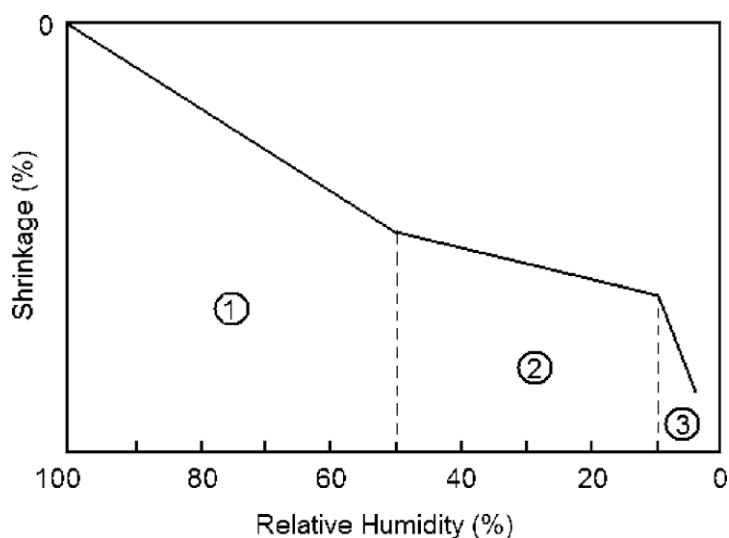
Karbonatací materiálů na bázi AAS se zabývá několik studií, ovšem žádná z nich bohužel nekvantifikuje karbonatační smrštění. Spíše se soustředí na studium hloubky karbonatace a mechanických vlastností, přičemž jsou oba tyto parametry porovnávány s parametry pro

materiály na bázi OPC. Podle většiny studií [2; 15; 68; 69] karbonatace probíhá rychleji než u OPC. Pomalejší karbonatace OPC se nejčastěji vysvětluje tím, že se karbonatací portlanditu v povrchové vrstvě vytvoří CaCO_3 , který brání průniku CO_2 hlouběji do vzorku, čímž se celý karbonatační proces zpomaluje [69; 70], zatímco u AAS dochází vzhledem k absenci portlanditu k rychlé karbonataci pórového roztoku a rovněž ke karbonataci CSH [71]. Karbonataci AAS mohou podporovat také smršťovací trhlinky, podél nichž tento proces zejména v počátečních stádiích probíhá [69]. Grafické znázornění karbonatace CSH lze nalézt v práci [70], podle níž dochází ke spotřebovávání vápenatých iontů přítomných v mezivrstvách CSH za vzniku CaCO_3 a zároveň k síťování jednotlivých řetězců CSH napříč mezivrstvami. V průběhu karbonatace AAS byl pozorován vznik všech tří krystalických forem CaCO_3 , tedy kalcit, aragonit i vaterit, a také Na_2CO_3 [68].

Rychlost karbonatace AAS ovlivňuje také typ a množství aktivátoru [68; 72], křemičitý modul, je-li aktivátorem vodní sklo [72; 73], množství pojiva [72] a v neposlední řadě i přítomnost příměsí [73]. Výrazný vliv vodního součinitele [72] a některých přísad [68; 70] naopak pozorován nebyl. Ve většině případů se karbonatace posuzuje podle urychlených zkoušek, kde bývá koncentrace CO_2 výrazně vyšší než v běžné atmosféře, což také může značně ovlivňovat výsledky a zkreslovat je ve smyslu nižší odolnosti proti karbonataci, než jaká je v reálných podmínkách [72].

3.4 Příčiny smrštění při vysychání silikátových materiálů

Vzhledem k obsáhlosti tématu si podrobnější popis nejběžněji používaných teorií pro vysvětlení objemových změn v závislosti na vlhkosti materiálu vyžádal tuto samostatnou kapitolu. Jejím cílem je jednak seznámit čtenáře se základními principy jednotlivých přístupů, ale také shrnout limitní podmínky jejich aplikace. Základ těchto teorií tkví v nahlížení na vysychající cementovou matici jako na otevřený systém, který vyměňuje vodu s okolím. Není proto překvapivé, že zásadní roli zde hraje relativní vlhkost vzduchu. A právě souvislost mezi vlhkostí vzduchu a smrštěním ukazuje Obr. 7. Obecně se smršťování v prvním intervalu zdůvodňuje ztrátou vody přítomné v pórech matrice, ve druhém ztrátou adsorbované vody a ve třetím ztrátou vody ze struktury CSH [2].



Obr. 7. Vztah mezi smrštěním betonu a relativní vlhkostí vzduchu, převzato z [2]

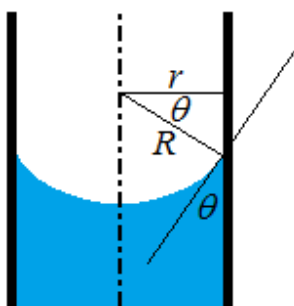
3.4.1 Koncept kapilárního tlaku

Během vysychání v cementové matici dochází ke vzniku fázového rozhraní kapalina-pára, které je zakřivené a tvoří tzv. meniskus. Rozdíl mezi tlakem v kapalně fázi p_l a v plynné fázi p_v je nazýván tzv. kapilárním tlakem Δp_c a je dle rovnice (9), která se někdy nazývá Laplaceovou-Youngovou, roven součinu zakřivení rozhraní kapalina-pára κ a povrchového napětí γ . Kapilární tlak se také někdy označuje jako Laplaceův. Zakřivení mezifázového rozhraní κ je charakterizováno harmonickým průměrem dvou poloměrů křivosti R_1 a R_2 podle rovnice (10). Je logické, že v případě kulovitěho tvaru jsou oba poloměry stejné, a tedy lze toto rozhraní charakterizovat pouze jedním poloměrem křivosti zde označeným jako R . Rovnice (9) se pak zjednodušuje na tvar (11), přičemž chceme-li vyjádřit kapilární tlak v závislosti na poloměru póru r , je možné to provést díky jeho vztahu s poloměrem křivosti fázového rozhraní přes smáčecí úhel θ (Obr. 8) [74]. V případě, že kapalina dobře smáčí povrch pevné látky, například póry v cementové matici, je poloměr R záporný, a tedy i kapilární tlak je záporný, což znamená, že tlak v kapalině je menší než atmosférický. V důsledku toho se cementová matrice smršťuje a velikost jejích pórů klesá [75].

$$\Delta p_c = p_l - p_v = \kappa \gamma \quad (9)$$

$$\kappa = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (10)$$

$$\Delta p_c = \frac{2\gamma}{R} = -\frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (11)$$



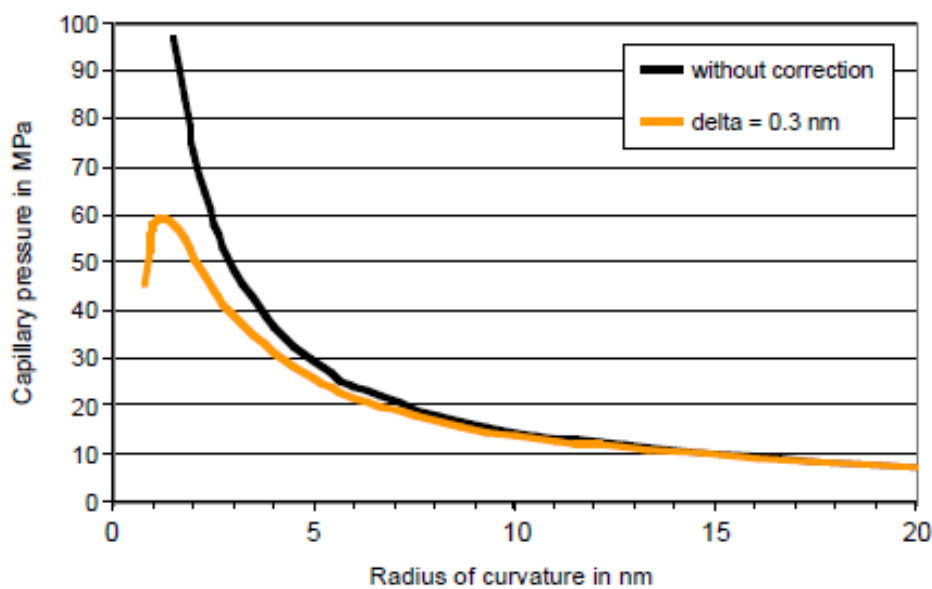
Obr. 8. Vztah mezi poloměrem křivosti fázového rozhraní R a poloměrem póru r (vytvořeno podle [74])

Teorie kapilárního tlaku byla úspěšně aplikována pro vysvětlení smrštění vysycháním u materiálů s póry většími než přibližně 10 nm, což může být právě cementová matrice v raných stádiích hydratace. Vysvětluje se tím například plastické smrštění, o němž již byla řeč. S pokračujícími hydratačními reakcemi se ovšem velikost pórů snižuje jen na jednotky nanometrů, kde již teorie kapilárního tlaku podle řady studií aplikována být nemůže, podobně jako pro RH nižší než 40–50 % [56; 76; 77].

Možná omezení či nepřesnosti v teorii kapilárního tlaku studuje například práce [77], podle níž je zásadní otázkou limit platnosti Laplaceovy rovnice při poklesu velikosti vysychajících pórů k řádově jednotkám nanometrů. V úvahu je třeba brát přinejmenším dva faktory. Jednak jde o to, že adsorbovaná voda a voda vázaná v solvatačních obalech kationtů se svým charakterem výrazně odlišuje od vlastností v okolním objemu vody. To ovšem může být

zvláště při nízkých relativních vlhkostech zavádějící, neboť se pro modelové zjednodušení často uvažuje polokulovitý meniskus se smáčecím úhlem blížícím se k nule. Také je vzhledem k rozdílné struktuře vody v nanoměřítku potřeba korigovat její makroskopické povrchové napětí γ v závislosti na poloměru menisku R podle rovnice (12), kde δ je tloušťka rozhraní kapalina/pára, jež se v případě vody odhaduje na 0,3 nm pro jednu vrstvu.

$$\gamma_{kor} = \gamma \left(1 - \frac{2\delta}{R} \right) \quad (12)$$



Obr. 9. Srovnání kapilárního tlaku vypočítaného z Laplaceovy rovnice při nekorigovaných a korigovaných hodnotách povrchového napětí, převzato z [77]

Porovnání kapilárního tlaku pro takto korigované povrchové napětí s nekorigovaným ilustruje Obr. 9. Vzhledem k přítomnosti nanopórů v CSH gelu je zde většina vody strukturně vázána, a proto podle [77] není teorie kapilárního tlaku hlavním principem smrštění vysycháním cementové pasty.

3.4.2 Koncept povrchové energie

Povrchová energie pevných látek je nejvyšší ve vakuu. Při zvyšování tlaku vodních par p dochází postupně k jejich adsorpci na povrch pevné látky, kde vzniká vrstva o tloušťce Γ . S rostoucí tloušťkou naadsorbované vrstvy vody klesá povrchová energie $\Delta\gamma$ (13).

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = RT \int_0^p \Gamma d(\ln p) \quad (13)$$

Kombinací Laplaceovy rovnice (11) s rovnicí (13) lze získat rovnici (14) někdy označovanou jako Banghamova. Člen λ je zde konstantou úměrnosti mezi změnou povrchové energie $\Delta\gamma$ vlivem adsorpcí vody a s ní související deformací (expanzí) pevné fáze $\Delta l/l$. Podle rovnice (15) je člen λ závislý na vlastnostech pevné fáze: modulu pružnosti E , měrném povrchu S a hustotě ρ . Princip expanze, který Banghamova rovnice vyjadřuje, se uplatňuje zvláště při nízkých hodnotách relativní vlhkosti, kde hraje adsorpce vodních par pro změny povrchové energie velmi důležitou roli [78; 79].

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta \gamma \quad (14)$$

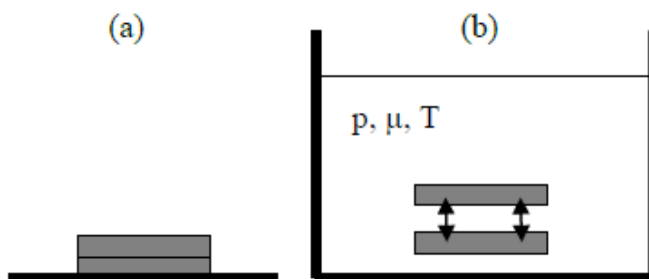
$$\lambda = \frac{\rho S}{E} \quad (15)$$

3.4.3 Koncept rozpojovacího tlaku

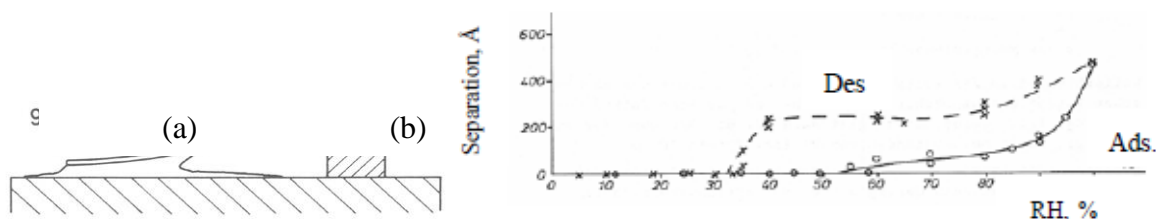
Při hodnotách relativní vlhkosti nad 50 % se již povrchová energie s vlhkostí příliš nemění. Rozměrové změny porézního materiálu vlivem změn relativní vlhkosti se tedy zdůvodňují v anglicky psané literatuře termínem „disjoining pressure“, který patrně nemá zavedený jiný český ekvivalent, než suchý překlad v podobě sousloví „tlak rozpojování“, jak to udává například Velký chemický slovník [80]. Tento termín zahrnuje komplexní interakce mezi vodou a dvěma pevnými povrchy. Zjednodušeně jej lze popsat jako výslednici přitažlivých a odpuzivých sil rovnicí (16). Člen Π_m v sobě zahrnuje přitažlivé molekulární síly, zejména se jedná o přitažlivé síly van der Waalsovy. Ty mohou být oslabeny právě naadsorbovaným vodním filmem. Π_e je odpuzivým členem majícím svůj původ v difuzní elektrické dvojvrstvě, která v cementové pastě mimo jiné závisí na koncentraci rozpuštěných iontů a na pH. Třetí člen Π_s , tzv. strukturní, zahrnuje vliv solvatačních či hydratačních obalů. Pro daný typ cementu musí být rozdělovací tlak určený experimentálně a považován za jeho charakteristickou materiálovou vlastnost [78].

$$\Pi = \Pi_m + \Pi_e + \Pi_s \quad (16)$$

Princip rozpojovacího tlaku ilustruje *Obr. 10*. Pokud jsou dva pevné povrchy blízko sebe ve vakuu, dominují přitažlivé síly (a). Ve vodném prostředí (b) však voda penetruje mezi tyto dva povrchy a rozděluje či rozpojuje je od sebe. Tlak, který zde tímto působí, závisí na změnách povrchové energie, elektrické dvojvrstvě a koncentraci roztoku. Tento jev byl experimentálně pozorován v úzké štěrbině mezi ohýbanou tenkou křemennou destičkou a leštěným křemenným povrchem (*Obr. 11a*). V suchém stavu lze tímto uspořádáním měřit van der Waalsovy síly. Se zvyšující se relativní vlhkostí dochází k adsorpci vody a kapilární kondenzaci a van der Waalsovy síly se oslabují. Při relativní vlhkosti vyšší než 55 % kapilárně zkondenzovaná voda oddělí destičku od povrchu rozpojovacím tlakem. Vzdálenost obou ploch závisí na relativní vlhkosti, jak je patrné z *Obr. 11b* [78].

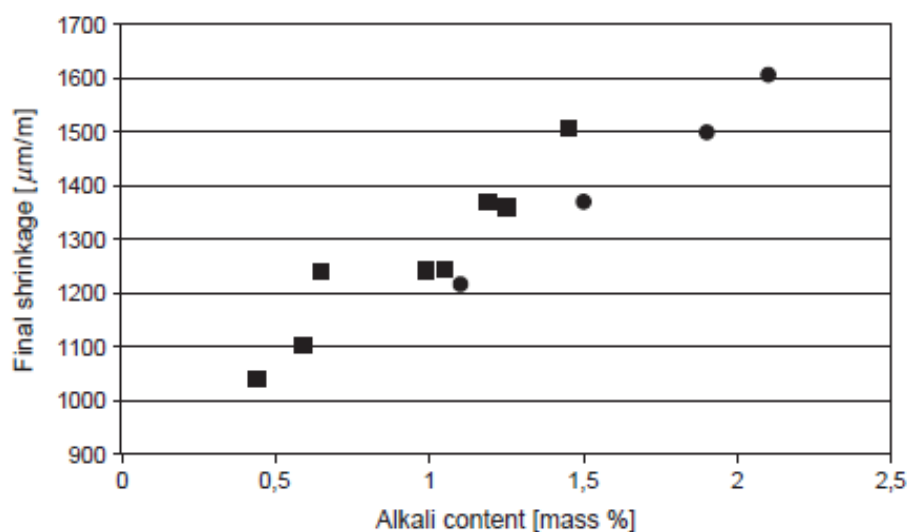


Obr. 10. Schéma působení rozdělovacího tlaku, převzato z [78]



Obr. 11. Experiment studující chování vody v úzké štěrbině (a), závislost výšky této štěrbině na relativní vlhkosti (b) při adsorpci a desorpci, převzato z [78]

Rozpojovací tlak velmi závisí na koncentraci rozpuštěných alkálií v pórovém roztoku. Záporně nabitě povrchy adsorbují zejména kationty přítomné v roztoku (Ca^{2+} , Na^+ , K^+), přičemž tyto kationty obklopuje nejméně dvouvrstvý hydratační obal. Vzdálenost dvou povrchů CSH rostoucího směrem do roztoku je dána objemem, kterým je voda pokrývá, a to jak naadsorbovaným vodním filmem (cca pět molekulárních vrstev), tak hydratačními obaly kationtů. Jak se během vysychání voda odpařuje, klesá rozdělovací tlak a vlivem převládajících přitažlivých sil se povrchy přibližují, což makroskopicky pozorujeme jako smršťování. Vzhledem k tomu, že vzdálenost mezi dvěma povrchy je ovlivněna obsahem přítomných kationtů, lze očekávat, že jejich koncentrace bude mít vliv také na smrštění. Při vysoké koncentraci alkálií vzrůstá množství vázané vody v CSH gelu a jeho struktura je také více deformovatelná. Oba tyto efekty přispívají k vyššímu smrštění vysycháním [77]. Tuto situaci dokumentuje i Obr. 12, kde je smrštění cementových malt extrapolováno ke své konečné hodnotě při konstantní teplotě a vlhkosti.



Obr. 12. Vliv množství alkálií na dokončené smrštění vysycháním cementových malt při 20 °C, 60 %, převzato z [77]

3.4.4 Koncept Helmholtzovy volné energie

Tato teorie vychází z disertační práce A. B. Eberhardta [81] a jako jednu ze svých složek zahrnuje také koncept rozpojovacího tlaku. Vysychající cementovou matici můžeme považovat za otevřený porézní systém vyměňující vodu s okolím. Z termodynamického hlediska se předpokládá, že vysychání probíhá v postupných krocích, přičemž v každém dochází nejprve k úbytku vody a následnému návratu do rovnováhy. Postupným ubýváním vody se mění Helmholtzova volná energie systému. Celková Helmholtzova volná energie ψ_{tot}

má dvě energetické složky (17): deformační ψ_{def} , která je spojená s deformací pevné fáze, a mezifázovou ψ_{int} související s úbytkem vlhkosti. Celková volná energie je v rovnováze minimální a při různých relativních vlhkostech nemění. Vzájemně se tedy mění pouze její složky, platí tedy rovnice (18).

$$\psi_{tot} = \psi_{def} + \psi_{int} \quad (17)$$

$$d\psi_{tot} = d\psi_{def} + d\psi_{int} = 0 \quad (18)$$

Změny deformační energie lze zapsat v souladu s rovnicí (19), kde h je průměrná vzdálenost mezi pevnými povrchy a Π rozpojovací tlak. Deformační energii lze zapsat také podle rovnice (20) pomocí makroskopických materiálových vlastností (K – bulk modulus a ε – změna objemu vlivem smrštění).

$$d\psi_{def} = \Pi dh + h d\Pi \quad (19)$$

$$d\psi_{def} = \frac{K}{2} \int d^2\varepsilon \quad (20)$$

Změna mezifázové energie může být vyjádřena jako funkce povrchového napětí na fázovém rozhraní γ a plochy fázového rozhraní a , jak udává rovnice (21).

$$d\psi_{int} = \gamma da + a d\gamma \quad (21)$$

3.5 Faktory ovlivňující smrštění AAS a možnosti jeho potlačování

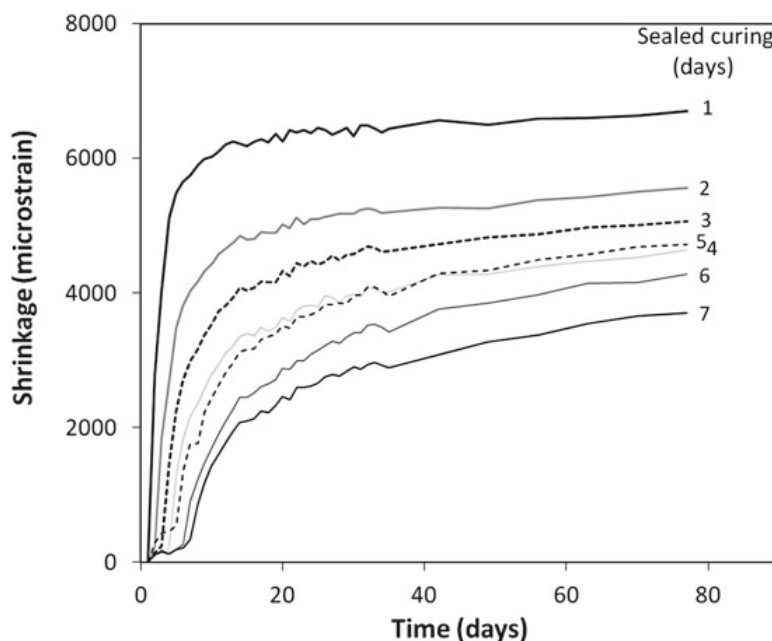
V předcházejících kapitolách byly rozebírány jednotlivé typy smrštění, jejich příčiny a možné mechanismy. Cílem této kapitoly je ucelená literární rešerše zaměřená na nejrůznější faktory, které mají vliv na smrštění AAS, zejména pak na smrštění vysycháním, neboť se jedná o nejzávažnější, a tedy i nejdiskutovanější typ smrštění AAS. Přestože množství publikací na toto téma v posledních letech roste, stále se nepodařilo najít nějaké univerzální řešení, přijatelné jak ekonomicky, tak technologicky. Jedním z důvodů může být to, že se složení a ošetřování a tím i vlastnosti studovaných systémů mezi sebou často velmi liší, a tak se někdy stává, že je vliv jednoho studovaného faktoru ve dvou systémech značně rozdílný, ba dokonce opačný. To je také jedním z hlavních důvodů, proč je tato kapitola poněkud obsáhlejší. Snahou bylo pro uvážení možností vzájemného srovnání jednotlivých studií popsat základní charakteristiky daných materiálů, podmínky jejich přípravy, ošetřování, uložení.

3.5.1 Vliv ošetřování

Jedním z nedůležitějších faktorů ovlivňujících celou řadu vlastností AAS včetně smrštění je způsob a doba ošetřování. Způsobů ošetřování je pochopitelně celá řada, nicméně tato práce je rozlišuje obecně na dva typy: za laboratorní a za zvýšené teploty. Dále lze zohledňovat prostředí, v němž jsou materiály ošetřovány. Zde se nejčastěji jedná o uložení ve vlhkém vzduchu, pod vodou, anebo v autogenních podmínkách, kdy jsou obvykle vzorky zabalené do plastové fólie tak, aby nevyměňovaly hmotu s okolím.

Obecně platí, že se vzrůstající dobou ošetřování před vystavením vzorků běžné atmosféře se závažnost smrštění vysycháním snižuje. Jako příklad je uveden Obr. 13, z nějž je patrné, že se prodlouženým ošetřováním vodním sklem aktivované popílko-struskové směsi (FA/BFS = 60/40) v autogenních podmínkách z jednoho na dva dny podařilo snížit smrštění o

přibližně 15 % a v případě sedmidenní ošetrovací procedury dokonce o přibližně 45 %. To se vysvětluje tím, že se delším ošetřováním umožní stabilnější a vyzrálejší pojivo (v angličtině „more mature“) schopné více odolávat rozměrovým změnám [15]. Mimo to se také hydratačními reakcemi více vody váže chemicky v CSH gelu, v důsledku čehož nedochází k tak výraznému vysychání.



Obr. 13. Vliv doby ošetřování v autogenních podmínkách na smrštění vodním sklem ($M_S = 1,5$) aktivované směsi popílek/struska (60/40) [15]

Poněkud odlišným typem ošetřování je tzv. vnitřní ošetřování, které obvykle spočívá v použití polymerního superabsorbentu či porézního kameniva, jež se před přípravou betonu nechá nasáknout vodou. Ta se pak odtud může postupně uvolňovat a kompenzovat tím vodu spotřebovanou při samovysychání [82]. Práci na toto téma v souvislosti s AAS je naprosté minimum. Zřejmě jedinou podrobnou studii v tomto ohledu zpracovali Sakulich a Bentz [53], jímž se právě vnitřním ošetřováním podařilo eliminovat autogenní smrštění AAS malt, a to jak u strusky aktivované Na_2CO_3 , tak vodním sklem. V případě aktivace vodním sklem byla zejména v prvních dnech pozorována dokonce mírná expanze systému. Náhradou čedičového kameniva pórovitým struskovým kamenivem se zabývali Collins a Sanjayan [83]. Zde se ovšem měnilo více parametrů testovaných betonů, a tedy to, jestli ke snížení vysoušecího smrštění vedlo použití porézního struskového kameniva, nebo spíše náhrada poloviny strusky v pojivu OPC, nelze jednoznačně určit.

Samostatnou širokou kapitolou ošetřování je ošetřování při zvýšené teplotě, čímž se docílí rychlejšího vývinu konečných vlastností AAS a také nižšího smrštění. Například Bakharev a kol. [84] ošetřovali betony na bázi AAS (5,4 % Na_2O , $M_S = 0,75$) v autogenních podmínkách ve dvou různých teplotních režimech s maximální teplotou 65, resp. 70 °C. Smrštění vysycháním při 21 °C a 50 % RH bylo u těchto betonů po 28 dnech sníženo o 65–90 %, tedy na úroveň podobnou nebo nižší ve srovnání s betony na bázi OPC. Výraznějšího smrštění bylo dosaženo v případě, že byly vzorky před započítáním zahřívání ošetřovány dvě hodiny při laboratorní teplotě. Při zvýšené teplotě, tentokrát při 95 °C po dobu 24 hodin v autogenních, podmínkách ošetřoval maltové vzorky na bázi AASFA (BFS/FA = 75/25) také kolektiv

srbských autorů [85]. Zde bylo bez ohledu na množství vodního skla (7, resp. 10 % Na_2O) a jeho křemičitý modul (1,0, nebo 1,5) dosaženo přibližně 4× nižšího smrštění ve srovnání s ošetřováním při 20 °C. Dva různé přístupy k ošetřování při zvýšené teplotě prezentovali také Aydin a Baradan [86], kteří po uložení ve vlhkém prostředí (20 °C, 90 % RH) vzorky AAS malt (6 % Na_2O , $M_s = 1,2$) buď podrobili ošetřování vodní parou ještě před odformováním pět hodin při teplotě 100 °C, nebo je nejprve odformovali a následně ošetřovali osm hodin v autoklávu při 210 °C a 2 MPa. V případě obou ošetřovacích režimů se podařilo smrštění vysycháním velmi výrazně snížit, zejména pak v případě autoklávování, kdy pokles činil více než 95 %, zatímco v případě parního ošetřování se jednalo přibližně o 63 %. Podobný trend byl pozorován i u malt na bázi OPC, avšak snížení smrštění nebylo tak výrazné. Faktem ale je, že tato malta vykazovala relativně velmi malé smrštění i bez tepelného ošetřování.

Také Bilim a kolektiv zaznamenali ve svých dvou pracích s kapalným vodním sklem o křemičitém modulu upraveným na 0,75 a 1,0 [87] a pevným křemičitanem sodným [88] výrazné snížení smrštění vysycháním v případě, že byly vzorky před vystavení suchému prostředí ošetřovány ponořením do ohříváné vody s pětihodinovou výdrží na teplotě 65 °C. Konkrétně bylo smrštění u všech AAS malt s kapalným vodním sklem bez chemických přísad i u malty na bázi OPC sníženo o cca 20–30 % po 180 dnech, zatímco u některých malt s chemickými přísadami i o více než 40 %. Během raných stádií měření smrštění byl rozdíl ještě daleko výraznější, například po 28 dnech bylo smrštění tepelným ošetřováním u malt bez přísad sníženo přibližně o 30–40 % a po třech dnech dokonce o 60–70 %. Tepelným ošetřováním se také částečně smazávaly rozdíly ve smrštění AAS malt s ohledem na dávku vodního skla, tj. 5,4 % a 8,1 % Na_2O , neboť ve většině případů bylo výraznějšího snížení smrštění dosaženo právě u malt s vyšším obsahem Na_2O , které se v laboratorních podmínkách smršťovaly výrazně více než malty s nižší dávkou aktivátoru. Obdobné trendy vykazovaly také AAS malty s pevným křemičitanem sodným. Smrštění OPC malt bylo popisovaným krátkodobým ošetřováním při zvýšené teplotě sníženo v podobné míře jako u AAS.

Vzhledem k výsledkům popisovaných studií s často několikanásobným snížením smrštění by se ošetřování při zvýšené teplotě mohlo zdát jako dokonalý způsob snížení smrštění. Nicméně je třeba dodat, že v průběhu ošetřování nejsou obvykle rozměrové změny měřeny, což může výsledné smrštění výrazně zkreslovat, zvláště v případě ošetřování při autogenních podmínkách, jak ostatně dokládají například snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) [85], na nichž jsou i přes minimalizaci smrštění patrné smršťovací trhliny v hojném množství. Ve srovnání s betony ošetřovanými při běžné laboratorní teplotě se navíc urychleným vytvrzováním nedosahuje tak vysokých mechanických vlastností, což Bakharev a kol. [84] zdůvodňují nehomogenní mikrostrukturou a vývojem hydratačních produktů v bezprostřední blízkosti zrn strusky, a tím i hrubší porozitou.

3.5.2 Typ aktivátoru

Zásadním faktorem ovlivňující veškeré vlastnosti AAS smrštění nevyjímaje je typ použitého aktivátoru. Cílem této kapitoly je mezi sebou porovnat různé aktivátory ve vztahu ke smrštění. Vzhledem k zaměření této práce na systémy aktivované vodním sklem bude vliv jeho různých charakteristik podrobněji rozebrán v následující kapitole.

Smrštěním AAS aktivované různými aktivátory, jmenovitě Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NaOH a vodním sklem, se zabývá studie [89]. Nejvyšší smrštění zde bylo zaznamenáno pro vodní sklo bez

ohledu na koncentraci, přičemž při obdobné koncentraci vodního skla (10,8 % Na_2O) a ostatních jmenovaných aktivátorů (9,4 % Na_2O) bylo smrštění vodním sklem aktivované strusky přibližně dvakrát vyšší než v případě aktivace ostatními aktivátory. Vyšší smrštění u vzorků vodním sklem aktivované strusky než pro NaOH a Na_2CO_3 pozoroval také Atis a kol. [90], a to opět napříč různými dávkami aktivátorů (5,4–10,8 % Na_2O), pouze směs s NaOH (10,8 % Na) a vodním sklem (5,4 % Na , $M_s = 0,75$) měly smrštění obdobné. V ostatních případech bylo při stejné koncentraci Na smrštění směsi s vodním sklem 1,2–3,0× vyšší než u směsi s NaOH a dokonce 3,5–8,3× vyšší než u směsi s Na_2CO_3 v závislosti na křemičitém modulu vodního skla.

3.5.3 Charakteristiky vodního skla

V případě vodního skla je smrštění ovlivněné také jeho křemičitým modulem (kap. 3.2.2). To, vzhledem k tomu, že se obvykle dávka aktivátoru volí podle množství Na či Na_2O na hmotnost pojiva (zde v rámci jednotnosti vše přepočítáno na Na_2O), znamená zvyšování či snižování obsahu SiO_2 při konstantním množství alkálií.

Poměrně široký interval křemičitého modulu ve vztahu k vysoušecímu smrštění studoval již v předcházející kapitole zmiňovaný kolektiv tureckých vědců [90]. Při zvyšování křemičitého modulu z 0,75 přes hodnoty 1,0 a 1,25 až na 1,5 vzrůstalo smrštění vysycháním, a to postupně o 24, 28 a 38 % v porovnání s předcházející hodnotou. Smrštění malt na bázi AAS s křemičitým modulem 1,5 tak bylo více než dvakrát vyšší ve srovnání s maltami, kde M_s činil 0,75 při konstantní dávce 5,4 % Na_2O . Zvyšující se smrštění vysycháním s rostoucím křemičitým modulem použitého vodního skla pozorovali také Krizan a Zivanovic [22], ovšem v tomto případě byl nárůst nejprudší při zvýšení M_s z 0,6 na 0,9 a 1,2, kde činil 50–220 % v závislosti na dávce aktivátoru, zatímco následné zvýšení křemičitého modulu na 1,5 vedlo k nárůstu smrštění jen o 14–31 %. Při zvýšení křemičitého modulu z 0,6 na 1,5 se tedy smrštění vysycháním při dávce 4 % Na_2O ztrojnásobilo, ovšem při 3 % Na_2O bylo dokonce 6× vyšší. Byly však zaznamenány i protichůdné výsledky [89], kdy smrštění vysycháním s rostoucím křemičitým modulem vodního skla klesalo, ačkoli ne příliš výrazně. V případě směsi s 10,8 % Na_2O způsobil nárůst M_s z 1,0 na 1,25 a 1,5 pokles smrštění vysycháním o přibližně 6, resp. 15 %. Naproti tomu zvýšení křemičitého modulu z 0,75 na 1,0 u betonu se 5,4 % Na_2O znamenalo nárůst ve smrštění zhruba 10 %.

Dalším parametrem ovlivňujícím smrštění je také to, zda je pro aktivaci použito kapalné vodní sklo, nebo pevný křemičitan sodný. Vliv tohoto faktoru na smrštění snad lze kvantifikovat ze dvou studií Bilima a kolektivu, kde se zdají být veškeré podmínky přípravy a testování malt aktivovaných vodním sklem o křemičitém modulem 1,0 [87] a křemičitanem sodným [88] stejné. V obou případech byly oba aktivátory použity v množství 5,4 a 8,1 % Na_2O (4 a 5 % Na) na hmotnost strusky. Ve všech případech bylo pozorováno vyšší smrštění při aktivaci kapalným vodním sklem, přičemž rozdíl v porovnání s pevným křemičitanem se měnil v závislosti na koncentraci aktivátoru a typu ošetřování, popř. také s ohledem na přítomnost chemických přísad. Největší rozdíly byly zaznamenány při vlhkém ošetřování a na vzduchu po tepelném ošetřování, zatímco po vystavení suchému vzduchu bez předcházejícího tepelného ošetřování bylo v závislosti na složení smrštění malt s kapalným vodním sklem vyšší maximálně o 16 %. Aplikace chemických přísad vedla ve většině případů ke zvýšení rozdílu ve smrštění malt s oběma typy aktivátoru.

3.5.4 Dávka aktivátoru

Jak již bylo v předcházejících kapitolách zmiňováno, dalším důležitým parametrem ve vztahu ke smrštění AAS je také dávka aktivátoru. Zatímco pro aktivaci hydroxidem či uhličitanem sodným není v tomto ohledu mnoho dostupných zdrojů, přičemž podle studie [90] se při zvýšení dávky aktivátoru z 5,4 na 10,8 % Na_2O smrštění zvýšilo v obou případech o 35–40 %, pro aktivaci vodním sklem či pevným křemičitanem sodným lze čerpat z celé řady prací: Výsledky se ovšem často rozcházejí, a to někdy i v rámci jedné práce, neboť bylo při zvýšení dávky vodního skla zaznamenáno jak zvýšení smrštění [22; 87; 88; 89; 90], tak i jeho snížení [22; 88; 91; 92].

Svou roli zde zřejmě sehrává hned několik dalších faktorů. Mezi nimi například vliv ošetřování a uložení vzorků, jak ukazuje studie [88], kde se při zvýšení dávky pevného křemičitanu sodného z 5,4 na 8,1 % Na_2O smrštění vzorků ve vlhkém ošetřování zdvojnásobilo, zatímco při ošetřování na suchém vzduchu činil nárůst již „jenom“ 20–50 % a u tepelného ošetřování s následným vystavením suchému vzduchu se smrštění změnilo minimálně a bylo zde v závislosti na přítomnosti chemických přísad při zvýšení dávky aktivátoru dokonce zaznamenáno i snížení smrštění. Na značném nárůstu smrštění vzorků ošetřovaných ve vlhku se vzrůstajícím množstvím aktivátoru může mít velký podíl autogenní smrštění, jehož nárůst se zvýšením dávky aktivátoru je obecně známý [58; 93]. V případě kapalného vodního skla ($M_S = 1$) nebyl vliv dávky aktivátoru ošetřováním tak silně ovlivněn, nicméně opět byl nárůst smrštění zejména u směsí s chemickými přísadami při zvýšené dávce aktivátoru jen minimální, zatímco při vlhkém uložení či po tepelném ošetřování činil nárůst ve smrštění přibližně 50 %.

To, jak zvýšená dávka vodního skla ovlivní smrštění, silně závisí také na jeho křemičitém modulu. Zároveň je ale třeba podotknout, že navzdory velmi podobnému křemičitému modulu lze v různých studiích nalézt výrazně odlišné výsledky. Důkazem toho může být například porovnání prací [87] a [89] s prací [22] či [92]. Ve všech případech bylo použito vodní sklo s křemičitým modulem přibližně rovným jedné. Zatímco v prvním případě při zvýšení dávky aktivátoru z 5,4 na 10,8 % Na_2O vzrostlo smrštění vzorků na suchém vzduchu o 40 % a ve druhém při zvýšení dávky z 5,4 na 10,8 % Na_2O o více než 30 %, v dalších dvou případech naopak se zvýšením dávky aktivátoru smrštění pokleslo. Konkrétně se jednalo při zvýšení dávky aktivátoru ze 4 na 6 % Na_2O o přibližně třetinový pokles, resp. o 5% pokles v případě zvýšení dávky ze 3 na 4 % Na_2O . Práce [22] studovala vliv zvýšení dávky aktivátoru ze 3 na 4 % Na_2O s ohledem na různé křemičité moduly vodního skla. Z výsledků vyplývá, že zatímco při $M_S = 0,6$ se vlivem vyšší dávky aktivátoru smrštění zdvojnásobilo, v ostatních případech ($M_S = 0,9; 1,2$ a $1,5$) se změnilo jen minimálně (změny na obě strany do 10 %). Při nízkém křemičitém modulu (0,75) pozoroval se zvýšením dávky aktivátoru z 5,4 na 10,8 % Na_2O také Atis a kol. [90] zvýšení smrštění, ovšem pouze o čtvrtinu. Zdá se tedy, že smrštění není dávkou aktivátoru příliš ovlivněno zejména v případě vyšších křemičitých modulů, nicméně pro potvrzení této hypotézy by bylo třeba více dostupných studií a také to, aby se zabývaly aktivací vodními skly s křemičitými moduly vyššími než 1,5.

3.5.5 Vodní součinitel

Obsah této kapitoly je, na rozdíl od většiny ostatních, velmi stručný, neboť se autorovi této práce nepodařilo nalézt žádná dostupná studie zabývající se primárně vlivem vodního

součinitele na smrštění AAS. Patrně se tím zabývaly některé korejské práce [94; 95], z nich jsou však dostupné pouze jejich abstrakty a vyčíst toho mnoho nelze. Okrajově lze čerpat alespoň z prací [93; 96]. Podle první jmenované studie [93] autogenní smrštění AASFA malt (BFS/FA = 20/80) aktivovaných pevným křemičitanem s $M_s = 2,18$ pokleslo při zvýšení vodního součinitele z 0,34 na 0,42 pro dávku 4 % Na_2O přibližně o 60 % a pro dávku 5 % Na_2O o 40 %. Zvýšení vodního součinitele z 0,34 na 0,42 naopak vedlo k nárůstu smrštění vysycháním, ovšem zde je třeba podotknout, že byla současně zvýšena také dávka aktivátoru ze 4 na 5 % Na_2O . Druhá jmenovaná studie [96] neuvádí vliv w/b na smrštění AAS (4 % Na_2O , $M_s = 1,18$) jako takový, ale používá poměr kapalných složek a strusky, jehož zvýšením z 0,50 na 0,56 došlo ke snížení smrštění vysycháním přibližně o 35 %. Autoři tento výsledek zdůvodňují tím, že s vyšším vodním součinitelem se zvětšily také póry, což omezilo působení kapilárních sil.

V souvislosti s vodním součinitelem se vysoušecím smrštěním strusky aktivované převážně 7,5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ buď s 1 % Na_2SiO_3 , nebo s 2 % Na_2CO_3 zabývala práce [97]. Betony zde vykazovaly obdobnou zpracovatelnost, neboť byla s klesajícím vodním součinitelem navyšována dávka plastifikační přísady. U strusky s přidavkem Na_2SiO_3 docházelo při nárůstu w/b z 0,25 na 0,30 a 0,35 ke zvýšení smrštění vysycháním v prvních dnech řádově v desítkách procent, ovšem při dalším vzrůstu w/b postupně na 0,60 se již jednalo o stovky procent. S prodlužující se dobou vysychání se však rozdíly snižovaly a po 91 dnech činil rozdíl mezi smrštěním betonů s w/b 0,25 a 0,60 “jen” 45 %. U aktivace s přidavkem Na_2CO_3 byly změny ve smrštění v závislosti na w/b podstatně menší a při nárůstu w/b z 0,28 na 0,30 a 0,35 dokonce smrštění vysycháním pokleslo. Z dlouhodobého hlediska se podobně jako u Na_2SiO_3 rozdíly rovněž smazávaly, ačkoli ne v takovém rozsahu.

3.5.6 Chemické přísady na organické bázi

Tato kapitola shrnuje výsledky ze studia vlivu nejrozličnějších chemických přísad na smrštění systémů na bázi AAS. Nutno podotknout, že se v této oblasti takřka výlučně testují přísady navržené pro betony na bázi OPC, neboť pro AAM zatím nejsou vyvinuty. Důsledkem jsou časté problémy s kompatibilitou mezi těmito přísadami a alkalicky aktivovaným systémem, kdy tyto přísady neplní svůj účel a naopak ještě výrazně zhoršují mechanické a další užité vlastnosti. Zřejmě nevíce to bylo pozorováno u superplastifikátorů [7; 98].

První skupinou chemických přísad, která již podle svého názvu do této kapitoly přímo zapadá, jsou přísady redukcující smrštění (SRA). Vyčerpávající rešerši na toto téma provedl Eberhardt [81], podle nějž lze tyto přísady rozdělit do následujících skupin:

- monoalkoholy (lineární, větvené či cyklické)
- dioly (alkandioly nebo oxyalkylenglykoly)
- alkyether oxyalkylenglykoly
- polymerní surfaktanty se dvěma a více funkčními skupinami, roubované polymery s hydrofobními bočními řetězci zakončenými hydrofilními skupinami,
- ostatní SRA (aminoalkoholy, amidy...)

SRA mohou obsahovat jeden typ molekul nebo směs neiontových surfaktantů, spolutvůrců a hydrotropů. Poslední dva typy látek se používají pro zlepšení mísitelnosti SRA molekul ve vodné fázi a zároveň potlačují některé nežádoucí jevy, například jejich

vysolování a shlukování. Právě u takových směsí byl zaznamenán synergický efekt, v jehož důsledku se podařilo smrštění účinněji potlačit.

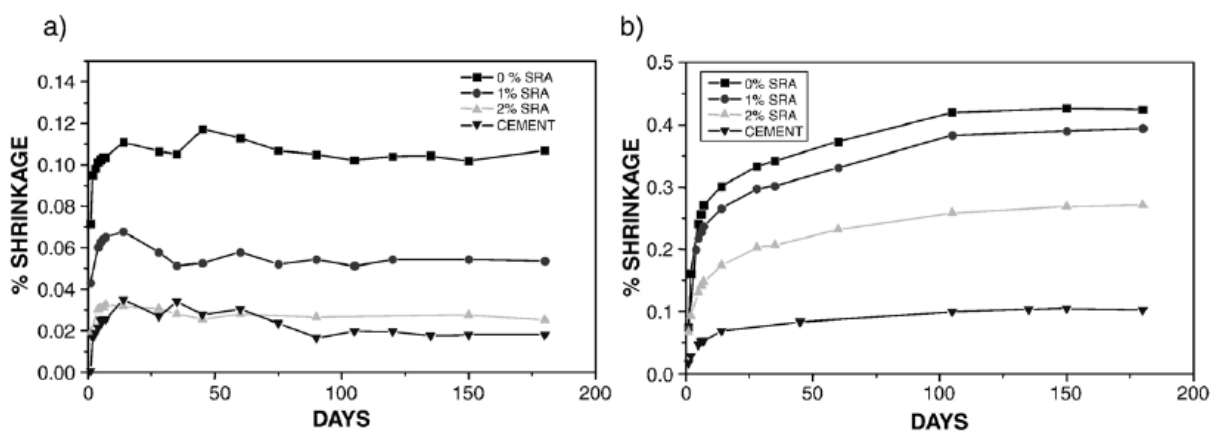
Princip funkce těchto chemických přísad není zcela objasněn, což ostatně platí i pro detaily principů smrštění vysycháním. Často se smrštění vysvětluje prostřednictvím teorie kapilárního tlaku, který v souladu s rovnicí (9) klesá se snižujícím se povrchovým napětím pórového roztoku [99; 100]. Jiné vysvětlení, ačkoli taktéž založeno na snižování povrchového napětí prostřednictvím přísad, podává Eberhardt [81], a to prostřednictvím Helmholtzovy volné energie (17). Ta, jak bylo dříve uvedeno, se v rovnováze nemění, ovšem její dvě složky: deformační (19) a mezifázová (20) se mohou měnit jedna na úkor druhé. Přítomnost SRA celkovou Helmholtzovu energii příliš nemění, a protože zároveň s rostoucí dávkou SRA dochází k výraznému nárůstu mezifázové složky, odpovídajícím způsobem klesá deformační složka zodpovědná za objemové změny materiálu. Tento trend byl pozorován při všech relativních vlhkostech, kdy měření probíhalo (35–80 %).

Nárůst mezifázové složky Helmholtzovy energie je umožněn snížením povrchového napětí v přítomnosti chemických přísad. Ovšem s pokračujícím vysycháním postupně narůstá plocha mezifázového rozhraní kapalina-pára, což vede k tomu, že v určitém momentu již není v systému dostatek SRA molekul na to, aby byly schopné držet hodnotu povrchového napětí nízkou. To je pak příčinou toho, že při určité hodnotě relativní vlhkosti, která odpovídá pro standardní koncentrace SRA zhruba 50 %, přestávají být SRA účinné a další smršťování pak probíhá obdobně bez ohledu na přítomnost SRA [81].

Povrchové napětí pórového roztoku patrně ovlivňuje také rozpojovací tlak, resp. jeho odpudivou složku. Pokud je povrchové napětí nízké, rovnováha se při vysychání ustaví pro vyšší vzdálenost mezi pevnými povrchy cementového systému, čímž se snižuje jeho smrštění [75; 81].

Pokud jde o chování přísad pro redukci smrštění v systémech AAS, bylo na toto téma publikováno pouze omezené množství prací. Jednou z nich je studie [60], kde byla předmětem výzkumu SRA na bázi polypropylenglykolu (PPG), a to v přídavicích 1 a 2 % na hmotnost strusky, která byla aktivována vodním sklem o křemičitém modulu 1,0–1,2 v dávce odpovídající 4 % Na_2O . Při 50% relativní vlhkosti vzduchu se prostřednictvím použité přísady podařilo snížit smrštění AAS malt pro 1% přírůstek přísady o 7 % a pro 2% přírůstek přibližně o 35 % (*Obr. 14*). Výrazně účinnější byla tato přísada při ošetřování ve vlhkém vzduchu (99% relativní vlhkost), kde snížení smrštění činilo pro stejné dávky přibližně 50 %, resp. 75 %. Vyšší účinnost přísad při vyšší vlhkosti vzduchu je v souladu s poznatky popsány v předcházejících odstavcích. Autorky práce [60] zdůvodňují pozitivní vliv na smrštění hned třemi faktory: Prvním je snížení vodního součinitele v přítomnosti přísad, neboť pro dosažení stejné konzistence není potřeba tolik záměsové vody, dalším je snížení povrchového napětí a tím i kapilárních sil a konečně třetím a dle autorek nejdůležitějším faktorem jsou změny v distribuci velikosti pórů, kdy se v přítomnosti přísad zvyšuje zastoupení hrubších pórů v rozmezí 0,1–1 μm na úkor jemnějších pórů, kde jsou působící kapilární síly výrazně silnější. Ke změnám v distribuci velikosti pórů dle autorek dochází vlivem sníženého povrchového napětí již během míchání. Další vlastnosti AAS systémů použitá SRA příliš neovlivňovala, pozorován byl mírně retardační účinek přísady v podobě prodloužení předindukční periody a posunu hlavního hydratačního píku řádově v jednotkách

hodin. Zvláště při ošetřování ve vlhkém vzduchu měla SRA výrazně pozitivní vliv na ohybové pevnosti, což odpovídá její účinnosti při snižování smrštění, zatímco tlakové pevnosti byly ovlivněny jen zanedbatelně.



Obr. 14. Vliv SRA na bázi polypropylenglykolu na smrštění AAS při relativní vlhkosti 99 % (a) a 50 % (b), převzato z [60]

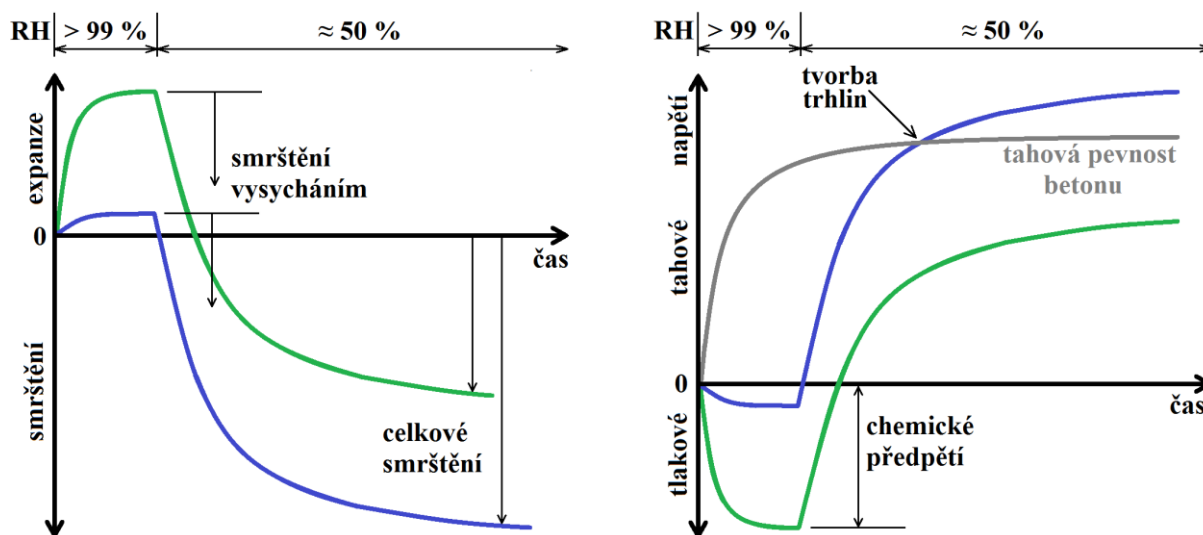
SRA na bázi PPG pro redukci smrštění použili také Bilim a kol., a to jak v případě aktivace kapalným vodním sklem ($M_s = 0,75$ a $1,0$) [87], tak v případě aktivace pevným křemičitanem sodným [88]. Rozdíl ve srovnání se studií [60] byl ten, že se tentokrát jednalo o vyšší dávky aktivátoru, konkrétně 5,4 % Na_2O a 8,1 % Na_2O na hmotnost strusky. Pro všechny tři typy ošetřování, tj. ve vlhkém vzduchu (95% vlhkost), na suchém vzduchu (50% vlhkost) a na suchém vzduchu pro předcházejícím ošetření zvýšenou teplotou ve vodě, se pomocí přísady na bázi PPG podařilo smrštění snížit. Účinnost přísady se zdá být podobná bez ohledu na skupenství aktivátoru, neboť při aktivaci vodním sklem bylo po 180 dnech smrštění sníženo v průměru o 27 % a při aktivaci pevným křemičitanem o 23 %. Příliš velké rozdíly v účinnosti přísady nebyly pozorovány ani s ohledem na typ ošetřování. Snad jen v případě vodního skla a uložení na suchém vzduchu po předcházejícím tepelném ošetřování ve vodě fungovala přísada v prvních dnech výrazně lépe (snížení smrštění až o 83 %) než v ostatních typech, postupem času se ale rozdíly smazávaly. Na základě dostupných dat lze také jen těžko hledat nějaké trendy v účinnosti použité SRA v závislosti na křemičitém modulu či dávce aktivátoru. Vyšší účinnost SRA v prvních dnech vysychání, tentokrát však zaznamenanou jen v případě uložení na suchém vzduchu po tepelném ošetření, lze opět vysvětlit postupným nárůstem plochy fázového rozhraní kapalina-pára v dalších stádiích vysychání, a v důsledku toho snižováním koncentrace SRA na tomto rozhraní. Pozitivní je také to, že i navzdory tepelnému ošetření, a tedy pokročilému hydratačnímu stupni AAS se v systému stále vyskytoval dostatek SRA molekul schopných účinně snižovat smrštění. Ani v těchto dvou komentovaných studiích [87; 88] nebyl pozorován výrazný vliv SRA na tlakové, ale ani na ohybové pevnosti.

Bilim a kol. [87; 88] se s ohledem na smrštění a další vlastnosti AAS malt zabývali také vlivem přísady s plastifikačním a tuhnutí prodlužujícím účinkem na bázi modifikované polymerní kapaliny (patrně lignosulfonan). Také v přítomnosti této přísady bylo zaznamenáno snížení smrštění, i když ne v takové míře jako u SRA. Vlivem různých organických přísad na smrštění AAS se zabývala také práce [101], která jako nejvhodnější přísadu pro AAS systémy shledala provzdušňovací přísadu (AEA) na bázi rozpustné soli alkylarylsulfnonanu. Tato přísada byla totiž pro redukci smrštění podobně účinná jako blíže nespecifikovaná

nestandardní SRA, kdy obě tyto přísady snížily při dávce 6 ml/kg strusky smrštění vysycháním z dlouhodobého hlediska o cca 70 %, ale AEA měla nadto také velmi pozitivní vliv na zpracovatelnost malt. Stejná studie se zabývala také vlivem dvou plastifikačních přísad (dávka 10 ml/kg strusky), konkrétně jedné na bázi lignosulfonanu a druhé na bázi modifikovaných naftalen-formaldehydových polymerů. Zatímco u lignosulfonanu bylo opět zaznamenáno snížení smrštění, ačkoli ne tak vysoké jako u SRA s AEA – z dlouhodobého hlediska „jen“ o přibližně 30 %, druhá přísada smrštění výrazně zvyšovala (o více než 35 %). Vliv přísad na smrštění byl opět nejvyšší v prvních dnech vysychání a v dlouhodobém horizontu postupně slábnul.

3.5.7 Expanzivní přísady

Další skupinou přísad umožňující redukci smrštění jak materiálů na bázi OPC, tak i AAS jsou expanzivní přísady (EA), někdy nazývané také jako smrštění kompenzující. Toto téma bylo již v práci zmíněno (kap. 3.3.1). Ve stručnosti lze tedy zopakovat, že se jedná o přísady umožňující vznik hydratačních produktů s expanzivním potenciálem, zvláště $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a fází na bázi ettringitu (AFt) či monosulfátu (AFm). Z následující rešerše je patrné, že lze v případě AAS dosáhnout expanzivního účinku také prostřednictvím vzniku hydrotalcitických fází. Princip působení těchto případ popisuje Obr. 15. Z něj je patrné, že cílem přidavku EA je především zajištění objemové expanze systému během úvodních dní, čehož se docílí vlhkým či vodním ošetřováním. Počáteční expanze zajistí, aby se při následném vystavení působení suchému prostředí celkové smrštění materiálu nedostalo do tak nízkých hodnot, a tedy pokud možno napětí v materiálu nepřesáhlo jeho tahovou pevnost. Tím se předchází vzniku smršťovacích trhlin.



Obr. 15. Princip působení EA na objemové změny betonu (vlevo) a rozložení napětí v betonu (vpravo), zeleně beton s EA, modře beton bez EA, vytvořeno podle [75]

Práci zabývajících se použitím EA v prostředí AAS bylo publikováno také jen omezené množství. Jendou z nich je studie [102], byla použita EA tvořená směsí měkce páleného vápna, periklasu a anhydritu, a to v dávkách 0–8 % na hmotnost strusky s krokem 2 %. S rostoucí dávkou EA se smrštění vysycháním výrazně snižovalo, a to až o 75 % pro 8 % EA, a počáteční pevnosti rostly, jenomže zároveň docházelo k příliš rychlému tuhnutí (do 10 minut), což je pro většinu praktických aplikací nepřijatelné. Expanzivní účinek použité

přísady autoři na základě XRD připisují vznikajícímu portlanditu, který byl nalezen ve všech vzorcích. Naopak nikde nebyla, možná trochu překvapivě, prokázána přítomnost ettringitu, neboť tento vznikal reakcí EA s vodou a aktivačním roztokem v nepřítomnosti strusky. V prostředí AAS tedy patrně nebyla dostatečná koncentrace všech iontů potřebných pro tvorbu ettringitu, přičemž jedním z důvodů může být adsorpce síranových iontů na hydrotalcitické fáze.

Právě hydrotalcitické fáze mohou svým charakterem také působit proti smrštění AAS, jak popisuje práce [103]. Zde bylo opět pro aktivaci strusky použito vodní sklo a také NaOH, takže výsledný křemičitý modul byl 1,35 a dávka aktivátoru 4 % Na₂O na hmotnost strusky. Jako EA byly použity dva typy MgO rozlišené podle jejich reaktivnosti: velmi reaktivní MgO, jehož hydratace dle autorů probíhá jen jeden den, a středně reaktivní MgO, který postupně hydratuje přibližně po dobu jednoho měsíce. Oba typy byly použity v dávkách 0–7,5 % na hmotnost strusky s krokem 2,5 %. Prostřednictvím obou typů MgO se smrštění podařilo snížit, ale jen částečně: Středně reaktivní MgO neměl během prvních patnácti dní na smrštění vliv a až poté jej mírně snížil, maximálně o 13 % v případě nejvyšší 7,5% dávky. O něco účinnější byl velmi reaktivní MgO, který při stejné dávce snížil smrštění vysycháním přibližně o čtvrtinu. V tomto případě byl nejvýraznější vliv na smrštění pozorován naopak během prvních dní a postupem času se rozdíl snižovaly.

Jak již bylo naznačeno, snížení smrštění bylo v případě MgO zdůvodněno tvorbou hydrotalcitických fází, jež byly dokázány metodou XRD. Naopak brucit pozorován nebyl. Posuzován byl také vliv obou typů MgO na tvorbu trhlin v AAS. V drtivé většině případů bez ohledu na množství a typ MgO vznikalo během prvních dní v AAS pastách značné množství trhlin. V pozdějších stádiích ale byl zejména v případě středně reaktivního MgO pozorován samoléčící efekt, kdy tyto trhliny opět zarůstaly hydratačními produkty. Podle jiných autorů [104] naopak při kompenzaci smrštění alkalicky aktivované struskopopílkové směsi pomocí přísady na bázi MgO hrála hlavní roli tvorba brucitu. Zároveň byly při použití této přísady pozorovány výrazně menší trhliny než bez ní, ovšem stále byly více než dvojnásobné ve srovnání s trhlínami v pastě na bázi OPC.

Tématu expanzivních přísad se dotýká i práce [101], kde byla použita síranová přísada sestávající z 80 % z dihydrátu, z 15 % z hemihydrátu a z 5 % z bezvodého síranu vápenatého. Přídavek této přísady činil 6 % na hmotnost strusky, přičemž bylo smrštění vysycháním sníženo o více než 50 %, což autoři zdůvodňují tvorbou AFt a AFm fází.

3.5.8 Minerální příměsi

Smrštění AAS ovlivňují také nejružnější příměsi, kterými je struska zpravidla částečně nahrazována. Nejčastěji se jedná o klasický popílek [85; 92; 93; 105], který může být alkalicky aktivován i samotný (AAFA), ovšem zpravidla je k dosažení obstojných počátečních mechanických vlastností zapotřebí vyšší množství aktivátoru a zvýšená teplota [85; 106]. Jeho výhodou je ve srovnání s AAS pomalejší tuhnutí a menší smrštění, a proto se právě studium binárních systémů na bázi alkalicky aktivované strusky a popílku (AASFA) přímo nabízí.

Napříč různými vzájemnými poměry AASFA včetně obou okrajových směsí, čisté AAS a čistého AAFA, se zabývali Chi a Huang [92]. Pro obě použité koncentrace aktivátoru (4 %

Na_2O a 6 % Na_2O) se vzrůstajícím zastoupením popílku ve směsi smrštění klesalo, ovšem při vyšší uvedené koncentraci nebyly rozdíly tak veliké. Zatímco pro 30% náhradu strusky nebyla redukce smrštění příliš výrazná (17 %, resp. 5 % pro obě dávky aktivátoru), při 50% a 70% náhradě strusky popílkem bylo smrštění u směsí s nižší dávkou aktivátoru sníženo o 40 a 50 % a v případě vyšší dávky aktivátoru o 30 a 44 %. Čisté AAFA malty pak měly smrštění o téměř 70, resp. 50 % nižší než AAS malta, ovšem stále bylo smrštění vyšší než v případě malty na bázi portlandského cementu. Poloviční smrštění čistého AAFA ve srovnání s AAS je zaznamenáno i v práci [85], a to při dávce vodního skla 10 % Na_2O . Obě směsi se přitom lišily v jeho křemičitém modulu. Ve stejné studii bylo také zjištěno, že 25% náhrada strusky popílkem smrštění vysycháním při vysoké dávce aktivátoru (10 % Na_2O) prakticky neovlivňuje. Podíváme-li se na situaci z druhé strany, tedy jako na částečnou náhradu AAFA struskou, jako např. v práci [93], je zřejmé, že i malé zvýšení obsahu strusky ve směsi, zde konkrétně z 10 na 20 %, vedlo k více než dvoj- až trojnásobnému autogennímu a chemickému smrštění, zatímco další zvýšení obsahu strusky o 10 % vedlo ke zvýšení chemického smrštění jen o 30 % a autogenního o necelých 20 %. Bohužel v této studii v souvislosti s náhradou popílku struskou chybí data pro smrštění vysycháním. Na základě uvedených informací lze uzavřít, že aby mohlo být smrštění AAS popílkem výrazně sníženo, je třeba jím nahrazovat většinu přítomné strusky, zejména pak v případě aktivace vysokou dávkou vodního skla. Vyšší zastoupení popílku na úkor strusky však vede k nižším pevnostem a vyšší porozitě.

Mírně příznivý vliv popílku na smrštění tepelně ošetřovaných malt na bázi AAS pozoroval Aydin [105], kdy 20% a 40% náhrada strusky vedla ke snížení smrštění o 15, resp. 20 %. To opět potvrzuje, že pro výrazné snížení smrštění AAS prostřednictvím popílku je třeba vyšších náhrad strusky. Působení popílku proti smrštění vysycháním autor vysvětluje tvorbou stabilních hydratačních produktů AAFA. Daleko účinnější než popílek byly křemičité úlety, které při 10% náhradě strusky snížily smrštění skoro o polovinu a při 20% náhradě dokonce o téměř 80 %. Vysoušecí smrštění AAS s 20 % křemičitých úletů se tak dostalo dokonce pod smrštění portlandského cementu a bylo nejnižší ze všech testovaných směsí. Studovány byly také ternární systémy s různými kombinacemi uvedeného množství obou příměsí a smrštění vysycháním se u nich pohybovalo na velmi podobné úrovni jako smrštění OPC malty, tedy přibližně o 65–70 % níže než smrštění čisté AAS malty. Vzhledem k tomu, že smrštění směsi AAS s 20 % křemičitých úletů bylo nižší než u ternárních systémů, popílek má patrně v těchto systémech na smrštění spíše negativní vliv, tedy negativní ve smyslu jeho zvýšení. Přesto dle softwarové optimalizace s ohledem na další vlastnosti malt (mechanické pevnosti, nasákavost a objem permeabilních pórů) bylo určeno nejvhodnější složení jako ternární systém AAS s přibližně 20 % křemičitých úletů a 20 % popílku.

Další „příměsí“ studovanou ve vztahu ke smrštění AAS byl také portlandský cement. Ačkoli je ve studii [107] vývoj smrštění obecně poněkud zvláštní, zdá se, že náhradou 10 % strusky portlandským cementem v pojivové směsi sestávající z 90 % ze strusky a 10% vodního skla lze snížit smrštění vysycháním odpovídajících malt přibližně o 60 % při zachování obdobných pevností jako čistá AAS malta. Vyšší dávky cementu na úkor strusky (20 a 30 %) dále smrštění ovlivnily jen zanedbatelně, výrazně snížily tlakové pevnosti a urychlovaly tuhnutí, a tedy lze uzavřít, že optimální náhrada strusky cementem se v těchto systémech pohybuje maximálně okolo 10 %.

Z dalších příměsí či přísad na anorganické bázi lze jmenovat nano TiO_2 , který v 0,5% dávce do jisté míry snížil smrštění strusky aktivované směsi vodního skla a NaOH (4 % Na_2O , $M_s = 1,2$) [108]. Na suchém vzduchu (55% vlhkost) činilo snížení smrštění přibližně 20 %, ve vlhkém vzduchu pak 15 %. Uvedený vliv TiO_2 na smrštění AAS je v práci vysvětlován změnami v distribuci velikosti pórů, kdy ve srovnání s referencí výrazně klesalo relativní zastoupení pórů o velikosti 1,25–25 nm při nižší celkové porozitě. TiO_2 měl pozitivní vliv také na vývoj pevností, zejména těch ohybových.

3.5.9 Rozptýlená vláknová výztuž

Doposud byly rozebírány faktory, které ve většině případů ovlivňovaly smrštění skrze změny charakteru hydratačních produktů zajištěných většinou změnou v množství a složení výchozích surovin. Tato poslední kapitola se zabývá možnostmi snížení smrštění materiálu prostřednictvím rozptýlené vláknové výztuže, tedy mechanicky. Úloha vláken v betonu namáhaném ať už objemovými změnami či vnějším napětím spočívá jednak v potlačování iniciace a propagace trhlin v betonu, tedy ve zvýšení napětí potřebného k objevu prvních trhlin, a jednak v přemostování již vzniklých trhlin, čímž zabraňuje jejich nestabilnímu šíření [109]. Použitím vláken však také může výrazně narůstat cena betonu a v případě kovových vláken i jeho objemová hmotnost. Samostatnou kapitolou je pak také otázka míchání, co nejlepší dispergace vláken ve směsi a uložení směsi tak, aby vlákna nenarušovala povrch výrobku. Přítomnost vláken má také negativní vliv na zpracovatelnost malt.

Souvislostmi mezi smrštěním AAS a vlákny se zabývá několik studií, v nichž byla studována vlákna z různých materiálů, jmenovitě ocelová [110], uhlíková [96], skleněná [111], polypropylenová [112; 113] a akrylová [112]. V případě všech jmenovaných studií byl posuzován vliv dávky vláken na smrštění AAS a v případě práce [110] také vliv délky vláken.

S rostoucím obsahem (0–2 % s krokem 0,5 %) ocelových vláken s mosaznou povrchovou úpravou [110] docházelo k postupnému snižování smrštění malt na bázi AAS nahrazenou z 20 % křemičitými úlety. Maximální snížení smrštění činilo přibližně 25 % pro 2 % vláken o délce 13 mm, ačkoli rozdíly mezi smrštěním s vlákny dlouhými 6 mm a 13 mm byly zvláště při nižších dávkách vláken zanedbatelné. Delší vlákna však měla pozitivnější vliv na mechanické parametry studovaných malt, zvláště pak na ohybové pevnosti, které byly v přítomnosti vláken až čtyřnásobné ve srovnání s maltou bez nich, a na houževnatost, která byla s vlákny až 125× vyšší. Ve srovnání s OPC byla u AAS zaznamenána lepší tranzitní zóna mezi vlákny a matricí, což ostatně asi nepřekvapí nikoho, kdo někdy odformovával vzorky na bázi AAS.

Také aplikací uhlíkových vláken se podařilo snížit smrštění AAS, a to v závislosti na vodním součiniteli [96]. Přidáváno bylo také 0,4 % methylcelulózy za účelem lepší dispergace vláken. Zatímco při hmotnostním poměru aktivační roztok/struska 0,50 se podařilo smrštění vysycháním snížit s 1% a 3% obsahem 3 mm dlouhých vláken o 30, resp. 50 %, byl-li zmiňovaný poměr roven 0,56, nemělo 1 % vláken na smrštění vliv a 3 % vláken smrštění více než zdvojnásobily. Jako nejpravděpodobnější vysvětlení těchto zvláštních výsledků autoři uvádějí nehomogenní rozložení vláken ve vzorku. Smrštění srovnávacích malt na bázi OPC nebylo vlákny ovlivněno ani v jednom ze studovaných případů. Nehomogenní rozložení vláken v materiálu považují autoři také za jeden z důvodů poklesu mechanických vlastností, a

to zejména u kratších vláken, jejichž vliv na smrštění studován nebyl. Delší vlákna zvýšila alespoň počáteční pevnosti v tlaku i v ohybu.

Dalším studovaným typem vláken byla vlákna na bázi alkalivzdorného skla [111], ačkoli autoři uvádějí určitý stupeň napadení vláken alkalickým prostředím. Stejně jako v minulých případech bylo jako aktivátor použito vodní sklo v dávce 4 % Na_2O na hmotnost pojiva a s křemičitým modulem 1,2. Vlákna byla 13 mm dlouhá, v průměru měla 14–20 μm a jejich dávky činily 0,11, 0,22 a 1,1 % na hmotnost pojiva. Při 0,11% a 1,1% dávkách bylo smrštění AAS malt obdobné jako u reference bez vláken, pouze 0,22% dávka znamenala snížení smrštění, a to přibližně o 20 %. Při této dávce vlákna zároveň zdvojnásobila ohybové i tlakové pevnosti po 24 hodinách. Z dlouhodobého hlediska pak tlakové pevnosti neovlivnila a ohybové mírně zvýšila.

Vliv polypropylenových a akrylových vláken na chování malt s matricemi na bázi AAS, ale také AAFA či AASFA zjišťoval opět kolektiv španělských vědců [112; 113]. Tentokrát však nebylo jako aktivátor použito vodní sklo, nýbrž hydroxid sodný, a to v různých koncentracích v závislosti na typu použitého pojiva. Jednotlivé směsi se od sebe lišily také teplotou při ošetřování. Při aplikaci 0,2 % vláken (akrylová o délce 15 mm a průměru 80 μm , polypropylenová 12 mm dlouhá s průměrem 18 μm) se právě i v závislosti na typu matrice a ošetřování lišilo chování jednotlivých malt [112]: V případě AAS neměla polypropylenová vlákna na smrštění vliv a akrylová jej dokonce zvyšovala, zatímco v případě AAFA akrylová vlákna smrštění přibližně o třetinu snížila a polypropylenová naopak mírně zvýšila. U směsné malty na bázi AASFA bylo smrštění oběma typy vláken sníženo, přičemž účinnější byla akrylová, u nichž činilo snížení smrštění přibližně 20 %. Povrch akrylových vláken ovšem v silně zásaditém prostředí výrazněji podléhal určitým změnám než povrch polypropylenových, patrně vlivem částečné hydrolýzy. Polypropylenová navíc zvyšovala mechanické parametry všech tří typů malt výrazněji než akrylová a snad i proto byla stejným autorským kolektivem detailněji testována v práci [113]. Pojivové systémy zde byly stejné jako v práci [112], jen struska byla tentokrát aktivována vodním sklem v dávce odpovídající 4 % Na_2O . Vliv vláken na smrštění malt byl však ještě studován z pohledu dvou různých vlhkostí uložení (50 % a >95 %). Získané výsledky jsou poněkud zvláštní již průběhem smrštění v čase, ale také tím, že při uložení ve vlhku vlákna smrštění AAS zvýšila takřka o 50 %, zatímco při 50% vlhkosti vlákna snížila smrštění AAS přibližně o 20 %. Na smrštění AAFA neměla vlákna v laboratorních podmínkách na rozměrové změny vliv, ale ve vlhku ale dokonce způsobovala mírnou expanzi systému. Expanze byla zaznamenána i u AASFA, zde ovšem u malty bez vláken – ta naopak způsobovala mírné smrštění. Smrštění této malty bylo vláknou sníženo při 50% vlhkosti, a to zhruba o třetinu. Vlákna také snižovala modul pružnosti a ohybové pevnosti u všech alkalicky aktivovaných malt, což autoři vysvětlují zhoršením zpracovatelnosti vláknou vedoucí k horšímu zhutnění malt.

3.6 Souhrn poznatků z literární rešerše

Cílem této literární rešerše bylo shrnout základní aspekty alkalické aktivace strusky vodním sklem a rovněž představit základní vlastnosti obou těchto surovin používaných pro pojivové systémy vypracovávané disertační práce. Největší důraz byl ale kladen na důkladný souhrn poznatků z oblasti smrštění silikátových pojiv a možnosti snižování smrštění AAS, neboť právě ono je považováno za jednu z hlavních překážek pro širší praktické uplatnění tohoto

perspektivního materiálu, zvláště je-li jako aktivátor použito vodní sklo, které je z hlediska vývoje mechanických vlastností obecně přijímáno za nejlepší aktivátor.

Na základě výše popisovaných výsledků lze uzavřít, že patrně nejjistější cestou ke snížení smrštění AAS je prodloužená doba ošetřování při uložení ve vodě či vlhkém vzduchu, popř. v autogenních podmínkách. Vzhledem ke značnému autogennímu smrštění AAS se však poslední možnost nejeví jako ideální. Dobu nutnou pro dostatečné ošetřování lze výrazně zkrátit zvýšením teploty a tím urychlením hydratace, díky čemuž systémy na bázi AAS dosáhnou rychleji konečných vlastností. Z praktického hlediska však není dlouhodobé ošetřování ani aplikace zvýšené teploty příliš žádoucí a navíc se tím obvykle nedosahuje tak vysokých mechanických vlastností jako za laboratorní teploty.

Zaměříme-li se na aktivaci vodním sklem, popř. pevným křemičitanem sodným, ovlivňuje smrštění kromě jeho dávky také křemičitý modul. Většina dostupných studií se shoduje v tom, že nárůst M_s v rozsahu 0,6–1,5 vede při konstantním množství Na_2O ve směsi k postupnému a dosti značnému zvyšování smrštění. Zároveň bylo při zvýšení dávky ze 3 na 4 % Na_2O pozorováno mírné potlačení vlivu M_s na smrštění AAS, pro vyšší dávky aktivátoru to však bohužel detailněji studováno nebylo. Přesto se zdá, že by s dále vzrůstajícími dávkami vodního skla vliv vzrůstajícího M_s na smrštění mohl dál slábnout a při dávkách kolem 10 % Na_2O se i otočit. Otázkou je také vzrůst M_s nad hodnotou 1,5, pro nějž nebyly nalezeny žádné studie. Podíváme-li se na situaci z opačné strany, tedy na rostoucí dávku vodního skla při konstantním křemičitém modulu, závěry dostupných studií jsou takové, že zvýšená dávka vede k vyššímu nárůstu smrštění v případě aktivace vodními skly s nízkým křemičítým modulem, řekněme 1 a méně, zatímco u vyšších křemičitých modulů není nárůst smrštění s rostoucí dávkou aktivátoru tak vysoký, nemluvě o tom, že v několika případech dokonce v důsledku zvýšení dávky vodního skla smrštění pokleslo. Ovšem to, že výsledné smrštění je dáno současným působením celé řady dalších faktorů, dokresluje práce studující smrštění v různých podmínkách ošetřování. Podle nich to vypadá, že zvýšená dávka aktivátoru smrštění zvyšuje zejména při uložení ve vlhkém vzduchu, kde hraje důležitou roli autogenní složka smrštění. Vliv na smrštění má také forma přídatku aktivátoru, kdy bylo u pevného křemičitanu sodného zaznamenáno nižší smrštění ve srovnání se stejnou dávkou vodního skla o stejném křemičitém modulu.

Širokou různorodost výsledků skýtají také práce zabývající se alespoň částečně vlivem vodního součinitele na smrštění AAS, a to i přesto, že jich nebylo publikováno mnoho. I proto je tento faktor dalším námětem pro podrobnější studium v rámci disertační práce.

Smrštění AAS lze dále ovlivňovat přidávkou různých přísad, ať už na organické či anorganické bázi. Zatímco první skupina cílí přímo na základní mechanismy vysoušecího smrštění prostřednictvím změny fyzikálně-chemických interakcí systému, druhá skupina sestává zejména z přísad, jež se používají ke kompenzaci smrštění běžných betonů na bázi OPC vlivem tvorby expanzivních hydratačních produktů. Tyto expanzivní přísady na bázi CaO , MgO a $CaSO_4$ sice ukázaly jisté možnosti snížení smrštění AAS, nicméně již při několikaprocentní dávce často značně urychlují už tak poměrně rychlé tuhnutí tohoto systému, což komplikuje jejich použití.

Ze skupiny organických přísad používaných většinou pro systémy s portlandským cementem byl hlouběji studován zejména vliv přísady na bázi polypropylenglykolu, kde získané výsledky naznačují vysoký potenciál v boji proti autogennímu i vysoušecímu smrštění. Další komerčně dostupné přísady určené k redukci smrštění na bázi OPC však studovány nebyly a právě v tom spočívá jeden z cílů řešené disertační práce. Kromě zmiňované přísady pro redukci smrštění byly velmi nadějné výsledky zaznamenány také u provzdušňovací přísady na bázi rozpustné soli alkylarylsulfonanu a částečně smrštění snížily také plastifikační přísady na bázi lignosulfonanu. K nevýhodám těchto přísad patří vedle jejich často vysoké ceny také možné retardační účinky, naopak výhodnou obvykle bývá zlepšení zpracovatelnosti.

Široké spektrum možností ovlivnění vlastností AAS včetně smrštění skýtá také částečná náhrada strusky různými minerálními příměsmi. Zdaleka nejpobulárnější jsou zde systémy s klasickým popílkem, kterým může být struska nahrazena v celém intervalu 0–100 %. Obyčejně je však k výraznějšímu snížení smrštění potřeba nahradit strusku alespoň z 50 %, což s sebou nese značný pokles mechanických vlastností, ale často také zpracovatelnosti. Svou roli zde hraje i aktivátor, kdy při jeho vyšších dávkách popílek částečně ztrácí svou účinnost. Výrazně účinnější než popílek se zdají být křemičité úlety, které již v 10% či 20% náhradách snížily smrštění AAS o téměř 50 %, resp. 80 %, tato čísla jsou však založena pouze na výsledcích jedné studie. Také náhrada strusky portlandským cementem vedla již při cca 10 % k přibližně 60% snížení smrštění, zatímco vyšší dávky cementu smrštění ovlivnily jen minimálně a zároveň výrazně urychlují tuhnutí. Mezi příměsi byl v této rešerši zahrnut také nano TiO_2 přidávaný k AAS. Také tímto způsobem lze smrštění v omezené míře snížit, otázkou je však ekonomická stránka věci.

Poslední rozebíranou oblastí je aplikace vláken. Zde bylo sice dosaženo dílčích úspěchů, když bylo smrštění sníženo až o 50 %, nejčastěji však pouze okolo 20 %. Nicméně výsledky jsou dost nekonzistentní a často stačí jen malá změna systému na to, aby v některých případech vlákna smrštění dokonce zvyšovala. Klíčová je patrně otázka dokonalé dispergace vláken a jejich stejnoměrného rozložení ve vzorcích.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tuto kapitolu lze formálně rozdělit na tři jednotlivé celky. První část uvádí stručný přehled použitých surovin a jejich vlastností, tedy s výjimkou technologických kalů, které si vyžádaly podrobnější a dlouhodobě opakované analýzy, jež jsou ostatně také jedním z cílů této práce. Druhá část této kapitoly se zabývá přípravou a testováním past, malt a betonů jednoduchými laboratorními metodami, zatímco poslední třetí část popisuje složitější instrumentální analytické metody často se specifickými nároky na testovaný vzorek.

4.1 Přehled použitých surovin a jejich vlastností

Obecně lze říci, že u práškových surovin používaných za účelem funkce pojiva či plniva byla testována distribuce velikosti částic a fázové složení, zatímco u organických přísad bylo čerpáno převážně z příslušných technických a zejména bezpečnostních listů. Ve vodním skle byl stanovován obsah Na_2O a SiO_2 jakožto obsah sušiny, zbývající podíl do sta procent byl přisuzován vodě tak, jak se tomu děje v běžné praxi.

4.1.1 Vysokopecní granulovaná struska

Vysokopecní granulovaná struska byla základním studovaným pojivem. Jednalo se o strusku mletou společností Kotouč Štramberk, spol. s r. o. Protože byly materiálově velmi náročné experimenty prováděny v průběhu takřka čtyř let, a také s ohledem na omezené možnosti skladovatelnosti strusky, byla použita řada různých šarží strusky. To se bohužel, jak bude později patrné, mohlo projevit na dlouhodobé opakovatelnosti některých výsledků.

Podle značení dodavatele byla používána velmi jemně mletá granulovaná struska s měrným povrchem odpovídajícím podle Blainea přibližně $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Jak uvádí příloha 1, střední velikosti částic (d_{50}) se pohybovala okolo $10 \mu\text{m}$. Z přílohy č. 2 je pak patrné fázové složení stanovené metodou XRD a vyhodnocené Rietveldovou analýzou. Kromě převládající amorfni fáze (70–90 %) byl ve strusce obvykle nejvýrazněji zastoupen kalcit (4–17 %) a v množství nepřesahujícím řádově jednotky procent také akermanit, merwinit, melilit a křemen.

4.1.2 Minerální příměsi

Jako minerální příměsi, jimiž byla část strusky v práci nahrazována, byly používány úletové popílky z klasického i fluidního spalování, konkrétně z elektrárny v Počeradech, Ledvicích a Poříčí, a by-passové cementářské odprašky z produkce cementárny Mokrá. Výstupy z některých jejich analýz jsou uvedeny v přílohách 1 a 2. Tyto příměsi jsou pro potřeby práce, zejména pokud jde o rozlišování směsí je obsahující, zkráceně označovány jako EPC, ELE, EPO a CBPD.

Jak známo, fázové složení popílků je ovlivněno teplotou při spalování, ale také způsobem odsíření, a tak není překvapivé, že popílky z klasického způsobu spalování obsahovaly krom amorfni fáze (více než 50 %) také značné množství mullitu (30 %) a v malé míře i křemen, hematit a magnetit, zatímco v popílcích ze spalování na fluidním loži byl vedle amorfni fáze přítomný anhydrit, oxid vápenatý, portlandit, křemen a v malé míře další fáze. Výběr těchto popílků nebyl náhodný, ale naopak bylo záměrem pro porovnání použít dva s výrazně odlišným obsahem anhydritu a oxidu vápenatého, neboť tyto fáze jednak mají určitý expanzivní potenciál a jednak jsou zdrojem vápenatých iontů, které by mohly výrazně ovlivnit hydrataci AAS.

Pokud jde o fázové složení cementářských odprašků, to může být značně proměnlivé, a to ani ne tak z pohledu variability přítomných fází, ale spíše z pohledu jejich zastoupení, jak udávají obrázky v příloze 2. Majoritní fází je KCl, který může tvořit i více než 50 % této suroviny, ovšem velmi výrazné je také zastoupení velmi reaktivního oxidu vápenatého tvořícího až jednu třetinu hmotnosti odprašků. Další fází s hydratačním potenciálem je belit s obsahem převyšujícím i 20 %. Krom těchto tří fází byly v množství řádově desetin až jednotek procent na XRD nalezeny také fáze jako křemen, arkanit, brownmillerit, akermanit a portlandit.

4.1.3 Kamenivo

Pro přípravu malt byl použit normalizovaný křemičitý písek o velikosti částic 0–2 mm v souladu s ČSN EN 196-1. Hmotnostní poměr písku a pojiva byl 2 : 1, popř. 3 : 1.

Při přípravě betonů bylo používáno přírodní těžené kamenivo z produkce pískovny Žabčice (ZEPIKO spol. s r. o.), a to konkrétně frakce 0–4 mm, 4–8 mm a 8–16 mm. Do kameniva byl započítáván také pevný podíl tvořící dominantní složku technologických kalů, a to tak, že o toto množství byla ponížena dávka písku (frakce 0–4 mm).

4.1.4 Organické přísady

Jako organické přísady byly testovány jednak v České republice komerčně dostupné přísady pro redukci smrštění a jednak čisté chemikálie vybírané na základě průběžných výsledků, jejich dostupnosti a výzkumného záměru. Jednalo se především o různý polymerační stupeň (molekulovou hmotnost), délku hlavního uhlíkatého řetězce a přítomnost různých funkčních skupin. V případě nízkomolekulárních látek se jednalo o kapaliny, u výšemolekulárních a polymerních látek pak o pevné látky. V takovém případě byly tyto nejprve rozpuštěny ve vodě, popř. aktivačním roztoku a vzniklá směs byla až poté přidávána k pojivu. Výčet použitých chemikálií včetně chemických vzorců, skupenství, molekulové hmotnosti a také zkratk používaných při označování vzorků uvádí příloha č. 3. Ve zkratce lze říci, že jako přísady pro redukci smrštění byly použity Stachement AC 600 (Stachema CZ, s. r. o.), Sika® Control®-40 (Sika CZ, s. r. o.), CHRYSO® Serenis (CHRYSO Chemie, s. r. o.) a MasterLife SRA 815 (BASF, s. r. o.), přičemž se dle příslušných technických a bezpečnostních listů jedná o přísady na bázi různě modifikovaných monoalkoholů, diolů a případně i dalších látek, nebo jejich směsí.

4.1.5 Alkalické aktivátory

K alkalické aktivaci strusky bylo v této práci používáno vodní sklo dodávané společností Vodní sklo, a. s. ze závodu v Brně. Křemičitý modul používaného vodního skla byl přibližně roven dvěma, ovšem podobně jako v případě strusky, odprašků a dalších surovin bylo v rámci práce používáno více šarží tohoto výrobku s mírně odlišným křemičitým modulem, potažmo obsahem Na_2O a SiO_2 . Zastoupení těchto dvou „oxidů“ bylo stanoveno konduktometrickou titrací, která byla používána za stejným účelem také při analýzách technologických kalů. Obsah Na_2O ve vodním skle se obvykle pohyboval okolo 17 % a SiO_2 okolo 32 %. Zbytek do 100 % pak byl považován za vodu v souladu s běžně udávaným složením této zajímavé chemikálie.

Vodní sklo bylo používáno zejména pro přípravu past a malt, tedy pro zkoušky, které nebyly příliš náročné z hlediska spotřeby surovin, ale o to náročnější na jejich přesné navážky tak, aby byly experimenty opakovatelné a aby bylo možné pozorovat případné trendy vývoje

vlastností připravených směsí. Cílem bylo tedy najít co nejvhodnější složení pojivového systému z hlediska jeho zpracovatelnosti, doby tuhnutí, mechanických vlastností a také objemových změn, zejména pak smrštění při vysychání, a následně na základě získaných výsledků testovat a optimalizovat betonové záměsi s aplikačním potenciálem. S tím souvisel také přechod od aktivátoru v podobě vodního skla k aktivátoru ve formě technologických kalů z výroby vodního skla. Ostatně tyto technologické kaly jsou v podstatě suspenzí tvořenou vodním sklem a zbytky nezreagovaného křemičitého písku z jeho výroby.

Již bylo nastíněno, že byl obsah Na_2O a SiO_2 ve vodním skle, resp. v technologických kálech stanovován konduktometrickou titrací. Tato byla již popsána v diplomové práci doktoranda [6] na základě mírně upraveného postupu pro analýzu vodního skla uvedeném v publikaci [42]. Pro podrobnosti je tedy čtenář odkázán na tyto zdroje, ovšem ve zkratce lze říci, že stanovení vychází ze změn v elektrické konduktivitě v závislosti na přechodech s klesajícím pH od křemičitanů přes hydrogenkřemičitany až formálně po kyselinu křemičitou. Odměrným roztokem je standardizovaný roztok kyseliny chlorovodíkové. Obsah pevného podílu byl stanoven rozmícháním vzorku ve vodě, jeho následnou filtrací, promýváním a sušením.

4.2 Příprava zkušebních vzorků

Tato kapitola stručně popisuje postup laboratorní přípravy vzorků používaných pro další testování či analýzy. Složení připravovaných vzorků je upřesněno až v příslušných podkapitolách kapitoly 5.

4.2.1 Příprava pastových a maltových těles

Příprava past a malt probíhala na základě ČSN EN 196-1. Byla používána standardní laboratorní míchačka BS MI-CM5AX (Beton System, s. r. o.) s předprogramovanými cykly o různé intenzitě míchání. Celková doba míchání tedy činila čtyři minuty rozdělené do cyklů následovně:

- 1) Pojivo s aktivačním roztokem a případně přísadou mícháno při nižších otáčkách (140 min^{-1} kolem osy metly, resp. 62 min^{-1} kolem osy nádoby) po dobu prvních 30 s.
- 2) V průběhu dalších 30 s při stejných otáčkách plynule přisypáváno potřebné množství standardního písku třech rovnoměrných frakcí v celkovém rozsahu 0–2 mm (u malt).
- 3) V následujících 30 s míchání směsi při vyšších otáčkách (285 min^{-1} kolem osy metly, resp. 125 min^{-1} kolem osy nádoby).
- 4) Po přerušení míchání na 90 s a seškrábnutí směsi ze stěn a ve spodní části míchačky následoval 60s míchací interval, a to opět při vyšších otáčkách.

Poté následovalo další zpracování past či malt podle typu plánovaných zkoušek, jak popisují následující kapitoly. Zatímco pasty byly přímo převedeny na místo určení, ať už do ocelových forem pro přípravu trámů, nebo jinam, u malt používaných prakticky výlučně pro stanovení mechanických vlastností a rozměrových změn předcházela samotnému hutnění ještě zkouška konzistence rozlitím na stříšacím stolku (kapitola 4.4).

4.2.2 Příprava betonových těles

U betonů byl postup přípravy do jisté míry podobný postupu používanému pro přípravu malt, nicméně vzhledem k použití technologických kalů musel být upraven. Prvním krokem tak bylo rozmíchávání kalů s většinovým podílem záměsové vody, zbylým množstvím vody byly po přidavku přísad vypláchnuty příslušné kádinky a teprve potom byla za stálého míchání přisypávána struska, případně další příměsi, a na závěr kamenivo. Celková doba míchání od počátku rozmíchávání kalů tak činila devět minut. Stejně jako u malt následovala zkouška konzistence betonu rozlitím a plnění forem čerstvým betonem.

4.2.3 Označení vzorků

Pro lepší orientaci v grafech a vůbec v celé práci je zde uveden systém značení namíchaných směsí. Není při tom rozlišováno mezi pastou, maltou či betonem, neboť to je z kontextu a rovněž titulku obrázku jasné. Zpravidla není uváděn ani poměr kameniva a pojiva, protože ten se v rámci jednotlivých srovnávacích sérií nemění, což ve většině případů platí také vodní součinitel. U případných výjimek (zejména u betonů) je složení dále konkretizováno.

Základní značení vypadá následovně: „dávka aktivátoru (bez mezery) označení směsi-dávka přísady či příměsi“. Za dávku aktivátoru je dosazeno číslo odpovídající dávce aktivátoru vyjádřené jako procentuální množství Na_2O vzhledem ke hmotnosti pojiva (strusky, či strusky s příměsí popílků či odprašků) a směs je značena podle toho, jaké pojivo a případně jaká přísada/příměs byla použita. V případě potřeby je za podtržítkem uvedena hodnota vodního součinitele, který je v této práci vyjadřován jako hmotnostní poměr množství obsažené vody (včetně vody ve vodním skle) a pojiva, jímž se rozumí struska a případně i vše ostatní, čím je nahrazována.

Pro názornost uvedme ještě tři příklady:

- 8R ... směs s dávkou aktivátoru odpovídající 8 % Na_2O , jako pojivo je použita pouze struska,
- 8PEG2000-1 ... směs s dávkou aktivátoru odpovídající 8 % Na_2O , struskou jako pojivem, s 1% přidavkem polyethylenglykolu s molekulární hmotností 2000,
- 4EPC-25_0,40 ... směs s dávkou aktivátoru odpovídající 4 % Na_2O , struskou jako pojivem z 50 % nahrazenou popínkem z elektrárny Počerady a vodním součinitelem 0,40.

4.3 Stanovení doby tuhnutí

Pro stanovení doby tuhnutí byla připravena pasta dle postupu uvedeného v kapitole 4.2.1 a touto byl následně naplněn Vicatův prstenec a zahájeno stanovení na základě ČSN EN 196-3. Na rozdíl od zkoušení běžných cementů zde nebylo vždy dosaženo normální konzistence, a to mimo jiné i proto, že při vysokých dávkách aktivátoru nebylo možné vzhledem k vodě obsažené ve vodním skle dosáhnout dostatečně nízkého vodního součinitele. Za počátek tuhnutí byla považována doba, kdy byla vzdálenost mezi koncem penetrační jehly a podložky rovna přibližně 6 ± 3 mm a za konec tuhnutí doba, kdy průnik příslušné geometrie do vzorku činil $0,5 \pm 1$ mm. Vzhledem k velmi úzkému časovému intervalu mezi počátkem a koncem tuhnutí bylo snahou provádět vpichy v tomto období co nejčastěji.

4.4 Posouzení konzistence čerstvých malt a betonů

Jak již bylo nastíněno, konzistence čerstvých malt a betonů byla charakterizována rozlitím na střešacím stolku, konkrétně průměrem vzniklého koláče měřeném ve dvou na sebe kolmých směrech, a to jak po zvednutí kužele, tak ještě po 15 střešacích rázech stolku. Zde je třeba poznamenat, že zvláště u směsí s vyšším obsahem aktivátoru docházelo k jejich toku pomalu, ale zároveň po dlouhou dobu, a proto bylo třeba vyčkat déle, dokud nepřestala směs dále téci, maximálně však 30 sekund. Toto chování bylo patrně zapříčiněno nízkou mezí toku a současně vysokou viskozitou směsi, lze-li to takto makroskopicky posoudit.

4.5 Stanovení mechanických vlastností

Mechanickými vlastnostmi jsou v této práci myšleny zejména pevnosti v tlaku a případně pevnosti ve tříbodovém ohybu za použití zkušebního zařízení DESTTEST 4310 Compact A (Beton System, s. r. o.). Testování tlakových a ohybových pevností bylo prováděno na maltách, a to nejčastěji na trámčích o rozměrech 25 mm × 25 mm × 295 mm, popřípadě i na trámčích o rozměrech 20 mm × 20 mm × 100 mm, nebo 40 mm × 40 mm × 160 mm. Naplněné formy byly ošetřovány přibližně prvních 23 hodin ve vlhkém vzduchu a po odformování byla získaná tělesa ve stáří 24 hodin zkoušena, nebo byla ošetřována uložením pod vodou do doby zkoušení (7 a 28 dní).

V případě betonů byl kladen důraz zejména na tlakové pevnosti testované na krychlích o hraně 100 mm. Pro orientaci byly ve vybraných případech testovány také ohybové pevnosti, a to na trámčích o rozměrech 100 mm × 100 mm × 400 mm, ovšem zde nebylo možné vzhledem k omezenému počtu forem a náročnosti na materiál připravit dostatečný počet vzorků pro možnost alespoň primitivního statistického zpracování, a tak jsou výsledné hodnoty jen hrubě orientační. Také formy s betonem byly prvních přibližně 23 hodin ošetřovány ve vlhkém vzduchu, ale na rozdíl od malt nebyly následně ošetřovány pod vodou, nýbrž na vzduchu v laboratorních podmínkách, popř. ve zracích vanách (BS PVTC-500, Beton System s. r. o.) ve vlhkém vzduchu za předpokladu 100% relativní vlhkosti.

Jistá nesourodost v podmínkách ošetřování malt a betonů je dána jednak tím, že nebylo cílem mezi sebou porovnávat výsledky pro oba typy směsí, a jednak tím, že pro potřeby projektu souvisejícího s tématem práce (TG01010054) bylo snahou navrhovat betony tak, aby je pokud možno nebylo nutné nijak zvlášť ošetřovat, a bylo je tak možné co nejdříve uplatnit v praxi, zatímco při ošetřování ve vodě lépe vynikne hydratační potenciál AAS z dlouhodobějšího hlediska.

4.6 Stanovení rozměrových změn při vysychání

Pod nadpisem studium rozměrových změn při vysychání se skrývá zkoušení smrštění vysycháním. Tyto testy vycházely z ASTM C596 používanou pro studium smrštění běžných cementů za použití forem a dilatometru splňujícího ASTM C490. Zkoušení probíhalo na trámčích o rozměrech 25 mm × 25 mm × 295 mm u malt a 75 mm × 75 mm × 295 mm u betonů, přičemž do čelních stěn těchto trámců byly zabudovány ocelové kontakty umožňující právě měření rozměrových změn (smrštění) jako změny délky takového trámce. Jak již bylo předesláno, v případě malt probíhalo samotné měření smrštění od 4. dne stáří trámců, neboť tyto byly po odformování ošetřovány ve vodě po dobu tří dnů. U betonů bylo měření smrštění zahájeno ihned po odformování, a to z důvodů zmiňovaných v předcházející kapitole.

Samotný výpočet pak probíhal podle rovnice (22), kdy vztažením rozdílu délky trámečku v libovolném čase od zahájení měření rozměrových změn L_t a délky trámečku při zahájení měření těchto změn L_0 na vzdálenost vnitřních konců kontaktů G (nominálně 250 mm) získáváme hodnotu relativní rozměrové (dédkové) změny v procentech. Délka trámečku s kontakty byla vždy porovnávána s délkou etalonu (L_{et}). Výsledná hodnota smrštění dané série vzorků pak byla získána zprůměrováním hodnot vypočítaných pro jednotlivé vzorky.

$$L = \frac{(L_t - L_{et}) - (L_0 - L_{et})}{G} \cdot 100 \quad (\%) \quad (22)$$

V prvních dnech od počátku měření docházelo k největším změnám ve smrštění, a proto bylo snahou provádět měření denně. Je to také jeden z důvodů volby použitého ošetřovacího režimu, neboť při čtvrtěčném míchání a pátečním odformování byly vzorky do pondělí uloženy ve vodě, načež bylo zahájeno měření jejich smrštění. Nevýhodou je naopak určitá omezenost na tyto konkrétní dny a s tím spojená nutnost provádět experimenty dlouhodobě, což může vzhledem k měnícím se podmínkám v laboratoři dle ročního období a rozmarů počasí zkreslovat dosažené výsledky.

4.7 Stanovení rozměrových změn v autogenních podmínkách

Pro stanovení rozměrových změn v autogenních podmínkách byla primárně využívána metoda založená na Archimedově zákoně, kdy se změna objemu tělesa zavěšeného na vahách a současně ponořeného v kapalině projevuje změnou hmotnosti na vahách měřenou. Jedná se o tradiční metodu, jejíž počátky sahají až do 40. let 20. století [114].

Nejprve byla výše popsaným způsobem připravena pasta na bázi AAS (kap. 4.2.1), kterou byla následně plněna latexová membrána představovaná prezervativem značky Primeros. V průběhu plnění i několik minut po něm bylo vypuzení vzduchových bublin ze vzorku zajišťováno zhuťňováním na vibračním stole. Pasta v prezervativu byla zauzlována rybářským vlasem, pověšena na váhy Ohaus AV412 Adventurer Pro a zaznamenána hmotnost na vzduchu (m_{vzduch}). Následně byl vzorek ponořen do kádinky s olejem a okamžitě bylo zahájeno měření s možností zápisu hmotnosti ve slunečnicovém oleji (m_{olej}) do počítače. Měření probíhalo v klimatizované místnosti o stálé teplotě 25 °C. Na základě rovnováhy sil vztahové, tíhové a síly, již musí působit váhy tak, aby byla výslednice všech sil nulová, pak můžeme odvodit vztah pro výpočet změny objemu vzorku v libovolném čase t při konstantní teplotě (rovnice 23). Ve výpočtu je zanedbána hmotnost a objem prezervativu a vlasce a rovněž možný vliv teplotních změn v důsledku hydratace na objemové změny měřené pasty a na hustotu vztahové kapaliny.

$$\Delta V = \frac{m_{olej,t1} - m_{olej,t2}}{m_{vzduch} - m_{olej,t1}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (23)$$

Ve vybraných případech byla k měření rozměrových změn v autogenních podmínkách použita také metoda měření změny délky trámečků odformovaných co nejdříve po namíchání a obalených PE fólií pro zabránění vysychání. Jinak probíhala příprava a měření těchto vzorků obdobně jako u stanovení rozměrových změn při vysychání.

4.8 Instrumentální metody

Tato kapitola stručně shrnuje postupy přípravy vzorku a metodiku jeho následného měření. Naopak zde nejsou uvedeny základní principy a omezení použitých metod, neboť toto lze nalézt prakticky v každé podobně zaměřené závěrečné práci nebo na internetu.

4.8.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie byla v rámci této práce použita k pozorování lomové plochy vzorků ve formě zatvrdlé pasty. Čerstvá pasta připravená v souladu s kapitolou 4.2.1 byla hutněna do kovových forem pro přípravu trámečků o rozměrech 20 mm × 20 mm × 100 mm. Trámce byly po 24 hodinách odformovány a ošetřovány po požadovanou dobu zrání ponořením pod vodu. Poté byly z vnitřních částí trámečků mechanickým působením vypreparovány jejich pokud možno ploché úlomky, jejichž další hydratace byla zastavena ponořením do acetonu či izopropylalkoholu až do doby testu. Pro zvodivění vzorku byla na tento naprášena vrstvička zlata (zařízení od firmy Polaron).

Samotné měření bylo prováděno prostřednictvím elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 a probíhalo v módu detekce sekundárních elektronů. V základním nastavení bylo zvoleno urychlovací napětí 10 kV, pracovní vzdálenost 12 mm a proud elektronového svazku 90 pA. Tyto parametry se mohly do určité míry měnit tak, aby byl získán optimální signál. Tlak v komoře se pohyboval v rozmezí 10^{-3} – 10^{-4} Pa. Před samotným měřením byla vždy provedena kalibrace svazku na monokrystalu křemíku.

4.8.2 Rtuťová intruzní porozimetrie

Vzorky testované rtuťovou intruzní porozimetrií byly připravovány stejným způsobem jako v případě SEM s jediným rozdílem, a to tím, že byl odběr vzorku ze ztvrdlého trámečku pro samotné měření prováděn řezáním na pilách s diamantovým kotoučem (Struers Discotom-6 a Struers Secotom-50). Podobně jako u SEM, také zde bylo snahou odebrat vzorek z vnitřní části trámečku, tentokrát však byl vyřezáván v podobě kvádrů o rozměrech přibližně 6 mm × 6 mm × 22 mm. Hydratace byla opět zastavena ponořením vzorku do acetonu či izopropylalkoholu. Po vykuovém vysušení byl vzorek měřen pomocí rtuťového porozimetru Quantachrome PoreMaster 33. Zde nelze nezmínit skutečnost, že uvedený porozimetr instalovaný na naší fakultě vzhledem k neustálým poruchám a neschopnosti příslušných techniků s tím něco kloudného udělat zhruba 90 % času nefungoval, a tak nebylo možné změřit zdaleka tolik vzorků, kolik by si autor práce představoval.

Samotné vyhodnocení velikosti intrudovaných pórů d na základě odpovídajícího tlaku p bylo provedeno podle Washburnovy rovnice (24). Při výpočtu bylo za hodnotu povrchového napětí rtuti γ dosazeno 480 mN/m a smáčecí úhel θ byl uvažován jako 140° .

$$d = -\frac{4\gamma \cos \theta}{p} \quad (\mu\text{m}) \quad (24)$$

4.8.3 Izotermická kalorimetrie

Vliv nejrozličnějších modifikací alkalicky aktivované strusky, ať už se jednalo o různé množství aktivátoru, přísad či příměsí, byl zkoumán prostřednictvím izotermického tepelně vodivostního kalorimetru TAM Air, TA Instruments při 20, nebo 25 °C. Preferovanou teplotou bylo 25 °C, poněvadž se tato teplota více blíží teplotě v laboratoři, avšak pokud byly souběžně měřeny jiné vzorky s vyšší prioritou, bylo měření uskutečněno při zmiňovaných 20 °C. Jako referenční materiál byl použit křemičitý písek. Měření probíhalo v „AdMix“ ampulích o objemu 15 ml, jež umožňovaly vytemperování všech složek na požadovanou teplotu a smíchání aktivačního roztoku se struskou (pojivem) přímo in-situ, a tedy pozorování hydratace vzorku od jejího úplného počátku. Pro každou zkoušku bylo vždy odváženo 4,00 g pojiva a potřebné množství kapalných složek, tedy vodního skla a vody, tak, aby se výsledný vodní součinitel rovnal hodnotě 0,35 a množství aktivátoru vyjádřené jako procentuální obsah Na₂O na hmotnost pojiva odpovídalo požadované hodnotě (4–12 % Na₂O).

Voda a vodní sklo byly předem důkladně promíchány mimo kalorimetr. V případě studia vlivu chemických přísad byly tyto smíchány s aktivačním roztokem také ještě před odvážením potřebného množství do kalorimetru. Takto připravený kapalný roztok byl uvnitř kalorimetru temperován odděleně od strusky, popř. její zhomogenizované směsi s dalšími přísadami. Po smíchání byly kapalné a pevné složky míchány po dobu prvních tří minut pro zajištění co možná nejlepší homogenity vznikající pasty. Doba měření byla volena na základě průběžného pozorování vývoje hydratačního tepla, obvykle se však pohybovala okolo čtyř až pěti dní, ovšem zejména u organických přísad trvalo měření nezřídka i výrazně déle. Měřené hodnoty tepelného toku, resp. celkově uvolněného tepla byly vztahovány na hmotnost pojiva.

4.8.4 Rentgenová difrakce

Vzhledem k převážně amorfnímu charakteru hydratačních produktů AAS byla metoda rentgenové difrakce použita pouze ve výjimečných případech, konkrétně při studiu mechanismu působení by-passových odprašků v systému AAS k detekci krystalických fází s expanzivním potenciálem. Postupem popsaným v kapitole 4.2.1 byla připravena pasta o požadovaném složení, která v tomto případě nebyla hutněna do ocelových forem pro přípravu trámeček, nýbrž do plastových prachovnic, které zaručily autogenní podmínky.

Po požadované době zrání byly k testu odebrány vnitřní části vybraného vzorku, u nichž byla po předběžném zdrobnění zastavena hydratace pomocí izopropylalkoholu či acetonu. Následně byl vzorek vysušen v sušárně při 40 °C a po jeho dalším zdrobnění již následovalo samotné XRD měření na přístroji PANalytical Empyrean. Měření probíhalo v Bragg-Brentanově uspořádání v rozmezí 5–90°2θ s krokem 0,0130°2θ, napětí v rentgence s měděnou anodou bylo nastaveno na 30 kV a proud na 40 mA.

4.8.5 Analýzy pórového roztoku

Podobně jako XRD, také analýzy pórového roztoku probíhaly pouze ve výjimečných případech, a to při studiu vlivu organických látek na hydrataci AAS. Postupem popsaným v kapitole 4.2.1 byla připravena pasta o požadovaném složení, která byla nalita do plastových forem válcovitého tvaru (1) s vloženou polyethylenovou fólií. Ihned po naplnění formy byla pasta zbývající částí této fólie zakryta a zalepena lepicí páskou pro zabránění vysychání a karbonataci. V případě získávání pórového roztoku před objevením počátku tuhnutí, tj. během

několika prvních minut hydratace, byla po požadovaném čase pasta filtrována za sníženého tlaku, přičemž získaný filtrát představoval pórový roztok. V případě, že byl pórový roztok odebrán později, kdy již hydratující pasta zatuhla, byl váleček vytažen z fólie, vložen do ocelové formy k tomuto účelu určené (2) a pórový roztok z něj byl vytlačen hydraulickým lisem pro stanovení mechanických vlastností (kap. 4.5). Celá souprava pro získávání pórového roztoku včetně plastových forem, v nichž připravené vzorky tuhly, i stříkačky s filtrem (3, viz dále) je pro ilustraci uvedena na *Obr. 16*.



Obr. 16. Souprava pro získávání pórového roztoku lisováním

Pórový roztok, ať už byl získán filtrací či vymačkáváním, byl následně převeden do injekční stříkačky a přes stříkačkový nylonový filtr s průměrem pórů $0,45\ \mu\text{m}$ vtlačen do uzavíratelných ampulí. Ihned poté byl odebrán mikropipetou a ředěn demineralizovanou vodou v plastových odměrných baňkách pro následné měření koncentrací vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji Horiba Jobin Yvone, typ Ultima 2. Vzorek byl transportován peristaltickou pumpou do zmlžovače a dále unášen argonem do plazmového hořáku. Vyhodnocení naměřených dat probíhalo automaticky na základě kalibračních křivek získaných pro připravené standardní roztoky měřených prvků. Jako pozadí byla volena demineralizovaná voda.

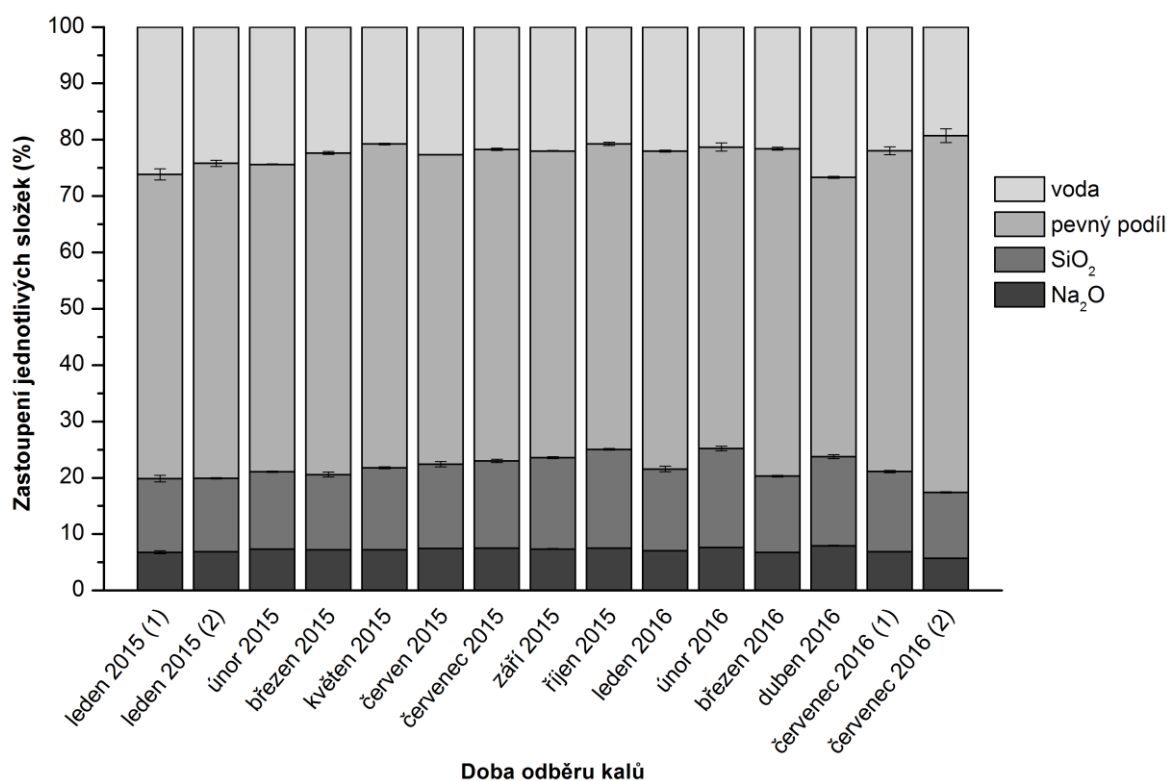
5 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

V této kapitole jsou uvedeny a diskutovány výsledky z plnění jednotlivých cílů práce. Vzhledem k souvislostem s kapitolou minulou je zde jako první komentována stálost, nebo chcete-li proměnlivost, složení technologických kalů po výrobě vodního skla. Dále následují kapitoly studující vliv různých modifikací složení na vlastnosti AAS, ať už jde o dávku aktivátoru, vodní součinitel nebo aplikaci anorganických příměsí či organických přísad. Tyto kapitoly slouží jako základ pro návrh složení betonů, které bylo snahou optimalizovat pro praktické použití. Vyvíjeným betonům je tedy věnována poslední ze série těchto kapitol.

5.1 Míra stejnoměrnosti složení technologických kalů po výrobě vodního skla

Protože je výroba vodního skla proces diskontinuální, mohou se jednotlivé šarže ve složení vzájemně lišit, ale liší se také produkované technologické kaly. Jak již bylo zmiňováno, metodika jejich analýzy byla již rozebrána v diplomové práci doktoranda, a proto se v rámci disertační práce obrací pozornost ke sledování proměnlivosti jejich složení co do obsahu pevných podílů i vodního skla, můžeme-li takto nazvat jejich kapalnou fázi.

Odběry technologických kalů byly prováděny nepravidelně, a to zejména podle jejich potřeby pro plnění projektu TG1010054. Získané výsledky z dílčích odběrů shrnuje Obr. 17, odkud je patrné, že se obsah sušiny (Na_2O , SiO_2 a pevný podíl) pohybuje přibližně mezi 73–80 % a zároveň se vzájemně mění zastoupení pevného podílu a dalších složek. Zastoupení Na_2O se obvykle pohybuje v hodnotách mírně nad 7 % a více se odklání jen v extrémních případech. Jedním takovým je vzorek z července 2016 (2), u nějž to bylo patrné na první pohled a který byl i podle pracovníků společnosti nejsušší minimálně za uplynulý měsíc.



Obr. 17. Proměnlivost složení jednotlivých odběrů technologických kalů po výrobě vodního skla v dlouhodobém horizontu

Průměrné hodnoty obsahu jednotlivých složek ze všech uvedených stanovení udává *Tab. 2*. Zde je patrné, stejně jako z *Obr. 17*, že proměnlivost složení v absolutních hodnotách je nejmarkantnější pro obsah pevného podílu (vyjádřeno jako směrodatná odchylka), ovšem relativní proměnlivost složení (variační koeficient) je vzhledem k nižším absolutním hodnotám výraznější pro všechny ostatní složky. Vůbec nejvyšší variační koeficient (11,1 %) odpovídá obsahu SiO_2 . Lze předpokládat, že při výrobě vodního skla je vždy dávkováno stejné množství NaOH i ostatních složek, ovšem křemičitý písek se nemusí rozvařit vždy úplně stejně, a proto pak ve vyrobeném vodním skle není vždy stejné množství rozpuštěného SiO_2 .

Na tomto místě je také třeba podotknout, že byla snaha provádět jednotlivé odběry vždy stejným postupem z přibližně stejného místa po odstranění technologických kalů z filtru. Ovšem ani v rámci jedné dávky těchto kalů není jejich složení ve všech místech stejné, což dokládá *Tab. 3*, kdy bylo u vzorku leden 2015 (1) analyzováno složení ve dvou na první pohled odlišných místech, v „sušším“ a „vlhčím“. Odtud je patrné, že zatímco v rámci jednotlivých stanovení z daného odběrného místa jsou variační koeficienty obsahu jednotlivých složek velmi nízké, ze vzájemného srovnání obou odběrových míst je zřejmá poměrně značná nehomogenita ve složení jedné dávky kalů. I to může hrát roli při dlouhodobém posuzování stejnoměrnosti jejich složení. Snahou proto bylo vždy odebírat vzorek ze stejného místa čerstvých kalů a ten ještě těsně před samotným stanovením homogenizovat mícháním.

Tab. 2. Průměrné složení technologických kalů z jednotlivých odběrů ve sledovaném období (leden 2015–červenec 2016)

veličina	Na_2O	SiO_2	pevný podíl	voda	M_s (bezrozměrný)
obsah složky (%)	7,2	14,6	55,7	22,5	2,1
sm. odch. (%)	0,5	1,6	2,9	2,0	0,1
var. koef. (rel. %)	7,0	11,1	5,1	8,7	6,8

Tab. 3. Porovnání složení jedné dávky technologických kalů ve dvou různých místech vzorku leden 2015 (1)

místo	veličina	Na_2O	SiO_2	pevný podíl	voda	M_s (bezrozměrný)
vlhké	průměr (%)	7,03	13,63	53,12	26,22	2,00
	sm. odch. (%)	0,03	0,04	0,34	0,38	0,01
	var. koef. (rel. %)	0,49	0,26	0,58	1,44	0,64
suché	průměr (%)	6,53	12,52	54,84	26,10	1,98
	sm. odch. (%)	0,02	0,02	0,44	0,43	0,01
	var. koef. (rel. %)	0,30	0,16	0,81	1,65	0,31
průměrné hodnoty	průměr (%)	6,78	13,08	53,98	26,16	1,99
	sm. odch. (%)	0,25	0,56	0,98	0,41	0,02
	var. koef. (rel. %)	3,68	4,25	1,76	1,56	0,78

5.2 Vliv dávky aktivátoru a vodního součinitele na vlastnosti AAS

Podle výsledků z předcházející kapitoly mají technologické kaly poměrně stabilní složení, avšak může dojít i k výjimečným případům, kdy se jejich složení od průměrných hodnot výrazně odkloní. Pokud by ovšem byly kaly při výrobě betonu dávkovány do míchačky na základě průměrných hodnot složení, mohlo by zvláště u těchto výjimečných případů dojít k tomu nežádoucímu ovlivnění výsledných vlastností vyrobeného betonu. Mezi jinými by se tím měnila dávka aktivátoru, která je jedním z nejzásadnějších parametrů ovlivňujících mechanické, ale i další vlastnosti AAS. Cílem této kapitoly je tedy nalézt vhodnou dávku aktivátoru (vyjádřenou jako procentuální zastoupení Na_2O vzhledem k dávce strusky) tak, aby ani výrazný odklon od průměrného složení kalů nevedl k diametrálně odlišným vlastnostem výsledného betonu.

Na základě rešerše [7] byla jako výchozí zvolena dávka vodního skla odpovídající 4 % Na_2O , nicméně záhy se ukázalo, že z mnoha ohledů je výhodnější tuto dávku navýšit, a proto byl její vliv studován až do hodnoty 12 % Na_2O . Současně s měnící se dávkou aktivátoru dochází také ke změnám reologických vlastností systému, a také proto se aktuální kapitola zaměřuje i na vliv vodního součinitele. Také ten by se navíc mohl měnit v závislosti na změnách ve složení dávkovaných kalů.

5.2.1 Zpracovatelnost

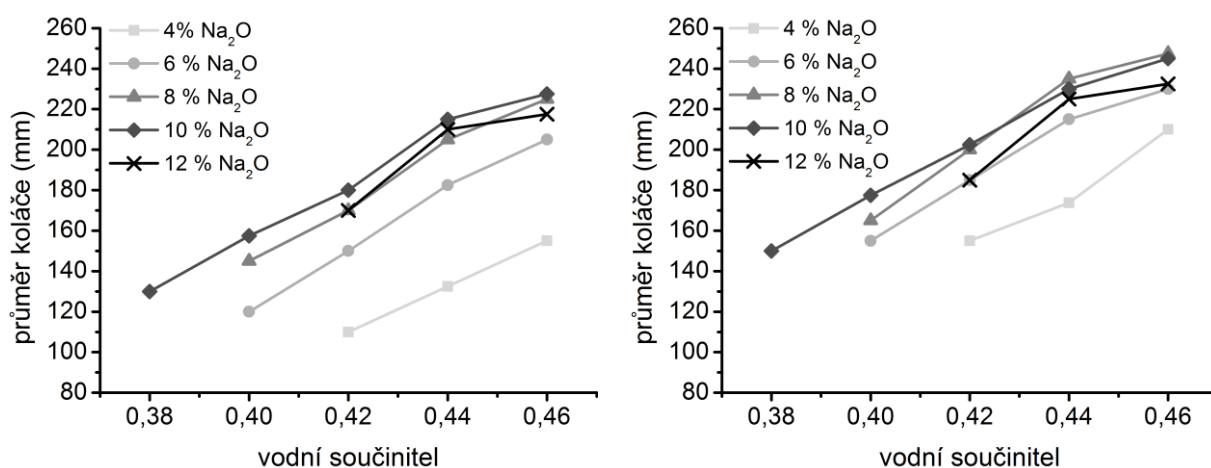
Vliv dávky aktivátoru a vodního součinitele na zpracovatelnost AAS malt jako průměr koláče vzniklého rozlitím komolého kužele a následně i po patnácti rázech stráscího stolku (kap. 4.4) uvádí *Obr. 18*. Je zřejmé, že pro dosažení obdobné konzistence rozlitím je při různých dávkách aktivátoru nutné přidat výrazně odlišné množství vody. Při stejném vodním součiniteli se zpracovatelnost výrazně zvyšuje při nárůstu ze 4 na 6 a dále na 8 % Na_2O . Za touto hodnotou při zvýšení na 10 % Na_2O dochází již k méně výraznému zvýšení, ovšem další nárůst dávky vodního skla vede naopak k obdobnému snížení zpracovatelnosti. Uvedený trend je pravděpodobně dán dvěma protichůdnými jevy a záleží na tom, který z nich převládne: S rostoucí dávkou aktivátoru dochází k rychlejšímu rozpouštění strusky, což má za následek zvýšení rozlivu malty, ovšem současně roste vlivem rostoucího obsahu vodního skla také viskozita aktivního roztoku. Mění se pochopitelně i další reologické vlastnosti, ovšem ty nelze zkouškou rozlitím postihnout.

Podobný trend jako u rozlití lze pozorovat také po 15 rázech stolku, ovšem zde jsou obecně rozdíly u různých dávek aktivátoru při stejném vodním součiniteli menší. Svou roli zde patrně opět hrají měnící se reologické vlastnosti a také to, že tendence k dalšímu rozlévání s rostoucím průměrem koláče klesá, neboť se snižuje výška rozlévaného materiálu a tím i síla, jež rozliv částic působí.

Obdobné výsledky prezentovali Marjanović a kol. [85], u nichž se vodní součinitel k dosažení stejné konzistence (rozlití cca 125 mm) odvíjel od dávky aktivátoru, ale také od křemičitého modulu vodního skla. Při nejvyšším použitém křemičitém modulu (1,5), který se nejvíce blíží křemičitému modulu používanému v této práci, vedlo zvýšení dávky aktivátoru ze 4 na 7 % Na_2O při zachování stejné konzistence k obrovskému snížení vodního součinitele, konkrétně z hodnoty 0,52 na 0,35, ovšem další zvýšení dávky aktivátoru na 10 % Na_2O již znamenalo nárůst potřebného w/b na 0,43. Ve srovnání s výsledky prezentovanými v této práci tedy

příznivý vliv rostoucí dávky aktivátoru na zpracovatelnost ustal o něco dříve. Podobný trend, ačkoli s výrazně nižšími rozdíly byl pozorován také pro křemičitý modul 1,0, zatímco u velmi nízkého křemičitého modulu ($M_s = 0,5$) se nároky na vodu postupně zvyšovaly s rostoucí dávkou aktivátoru. Různý vliv dávky aktivátoru v závislosti na křemičitém modulu pozorovali také Aydin a Baradan [115], a to zejména u nižších hodnot křemičitých modulů (0,4 a 0,8), kde byla zpracovatelnost malt s 8 % Na_2O zdaleka nejhorší, avšak s nárůstem křemičitého modulu na hodnoty 1,2 a 1,6 se výrazně zlepšila, takže zde na ni již dávka aktivátoru v rozmezí 2–8 % Na_2O neměla výrazný vliv.

Naopak Yang a Song [116] uvádějí, že postupný nárůst dávky aktivátoru (vodní sklo + NaOH) v rozmezí 2,3–7,9 % Na_2O nevedl při konstantním vodním součiniteli k podstatným změnám zpracovatelnosti. Pravdou však je, že křemičitý modul jejich aktivací směsi byl výrazně nižší, než jaký byl použit v této práci, a navíc nebyl pro všechny směsi stejný (patrně narůstal s rostoucí dávkou aktivátoru).



Obr. 18. Vliv dávky vodního skla a vodního součinitele na zpracovatelnost AAS malt po rozlití (vlevo) a 15 rázech střešacího stolku (vpravo)

5.2.2 Doba tuhnutí

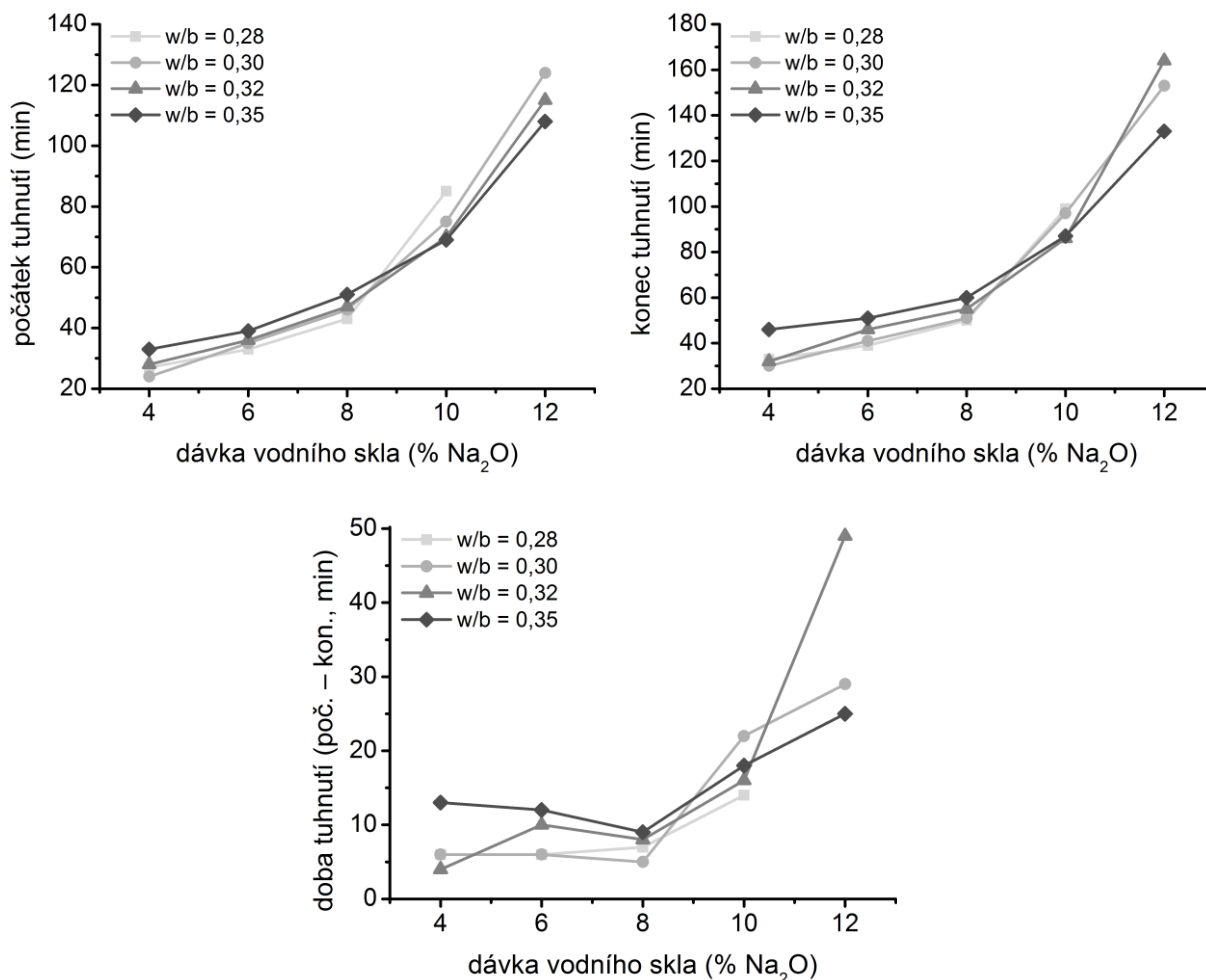
Na rozdíl od zpracovatelnosti byl vliv dávky aktivátoru a vodního součinitele na počátek a konec tuhnutí studován na pastách, a to klasickou metodou pomocí Vicatovy jehly. Z Obr. 19 je patrné, že rozdíly pro jednotlivé vodní součinitele nejsou příliš velké, nicméně se zdá, že se při dávkách aktivátoru do 8 % Na_2O s poklesem w/b počátek tuhnutí objevuje dříve, zatímco u vyšších dávek aktivátoru je situace opačná. Obdobný trend byl pozorován také pro konec tuhnutí (Obr. 19).

Daleko více než vodní součinitel ovlivňuje počátek a konec tuhnutí množství vodního skla. Pravda, při jeho vzrůstajících dávkách do 8 % Na_2O jsou počátek i konec tuhnutí oddáleny spíše mírně, tedy o převážně o jednotky minut, ovšem další postupné zvyšování dávek vodního skla s krokem 2 % Na_2O vede k posunu počátku i konce tuhnutí řádově o několik desítek minut. Tyto výsledky tedy částečně řeší problém příliš rychlého tuhnutí, neboť prostým navýšením dávky aktivátoru lze tuhnutí výrazně prodloužit. Například pro w/b = 0,30 byl zvýšením dávky vodního skla ze 4 na 8, resp. 12 % Na_2O počátek tuhnutí posunut z přibližně 25 minut na více než 45, resp. 115 minut. Zároveň se zdá, že se u dávek aktivátoru nad 8 % Na_2O prodloužuje doba mezi počátkem a koncem tuhnutí.

Uvedené výsledky popisující vliv dávky aktivátoru a w/b na dobu tuhnutí jsou na první pohled možná trochu překvapivé, neboť by bylo logické očekávat, že s rostoucím množstvím aktivátoru bude zrychleno rozpouštění strusky a tím i její tuhnutí. A stejně tak by se dalo předpokládat, že s klesajícím vodním součinitelem bude docházet k přesycení roztoku rychleji, a tedy opět k rychlejšímu tuhnutí. Poslední předpoklad se alespoň pro nižší dávky aktivátoru potvrdil, nicméně při dávkách 10 a 12 % byl vývoj opačný. Patrně tak zde podobně jako u zpracovatelnosti hraje roli více faktorů a výsledná doba tuhnutí je dána jejich spolupůsobením. Pro transport složek, a tedy jak pro rozpouštění strusky, tak pro tvorbu hydratačních produktů je opět důležitá viskozita kapalné fáze a právě to by mohl být jeden z důvodů rychlejšího tuhnutí směsí s 10 a 12 % Na_2O při vyšších hodnotách w/b. Dalším faktorem je pravděpodobně možnost rychlé tvorby hydratačních produktů okolo zrn strusky a tím opět omezování dalšího rozpouštění strusky.

Výrazné prodloužení doby do objevení počátku i konce tuhnutí se zvýšením dávky aktivátoru ze 7 na 10 % Na_2O bylo pozorováno také v práci [85], a to bez ohledu na vzájemný poměr popílku a strusky v pojivu. U směsi bez popílku byl čas odpovídající počátku i konci tuhnutí zvýšením dávky aktivátoru přibližně zdvojnásoben, a to v případě obou použitých křemičitých modulů vodního skla (1,0 a 1,5), zatímco u směsi s popínkem na úkor strusky byly rozdíly v dobách tuhnutí ještě vyšší. Také v práci [89] bylo zaznamenáno pomalejší tuhnutí AAS při vysoké dávce aktivátoru (10,8 % Na_2O) ve srovnání s nižší dávkou (5,4 % Na_2O), tedy alespoň u křemičitého modulu 1,5. Jeho snižování vedlo k tomu, že se trend s měnící se dávkou aktivátoru obrací, až se u nízkého křemičitého modulu (0,75) počátek a zejména konec tuhnutí objevil výrazně dříve při vyšší dávce aktivátoru. Tyto výsledky odpovídají těm v práci [87], kdy u křemičitého modulu 0,75 nárůst dávky aktivátoru z 5,4 na 8,1 % Na_2O znamenal velmi výrazné urychlení tuhnutí, ovšem při křemičitém modulu 1,0 se již ve stejné situaci hodnoty odpovídající počátku a konci tuhnutí lišily jen málo. Velmi prudké urychlení tuhnutí při nárůstu dávky aktivátoru ze 4 na 6, resp. 8 % Na_2O u nízkých hodnot křemičitých modulů (0,4 a 0,8) dokládá také práce [115], zatímco při navýšení křemičitého modulu na hodnoty 1,2 a 1,6 se situace zcela otáčí a AAS pasta s 8 % Na_2O vykazuje zdaleka nejdelší dobu do objevení počátku i konce tuhnutí. Pouze malé rozdíly v dobách tuhnutí AAS pak zaznamenal Atis [90], a to napříč křemičitými moduly 0,75–1,5 a dávkami 5,4; 8,1 a 10,8 % Na_2O .

Závěrem této podkapitoly tedy lze shrnout, že přes některé vybočující výsledky při velmi nízkých hodnotách křemičitého modulu vykazuje AAS rychlejší tuhnutí u vyšších dávek aktivátoru, zatímco u křemičitých modulů rovných alespoň 1,2–1,5 je trend opačný. To je i případ této práce. Zásadní roli pro rychlost tuhnutí tedy hraje obsah křemičitanových iontů, které zvyšují viskozitu vodního skla [11], a také jejich interakce se systémem, zejména pak vápenatými ionty uvolňovanými do roztoku při rozpouštění strusky. Dalším faktorem ovlivňujícím tuhnutí AAS je teplota [117]. V souvislosti s tím by směřování vzrůstajícího obsahu vodního skla s vodou vzhledem k endotermickému charakteru tohoto procesu mohlo vést k čím dál výraznějšímu poklesu teploty směsi a tím také k prodlužování doby tuhnutí.



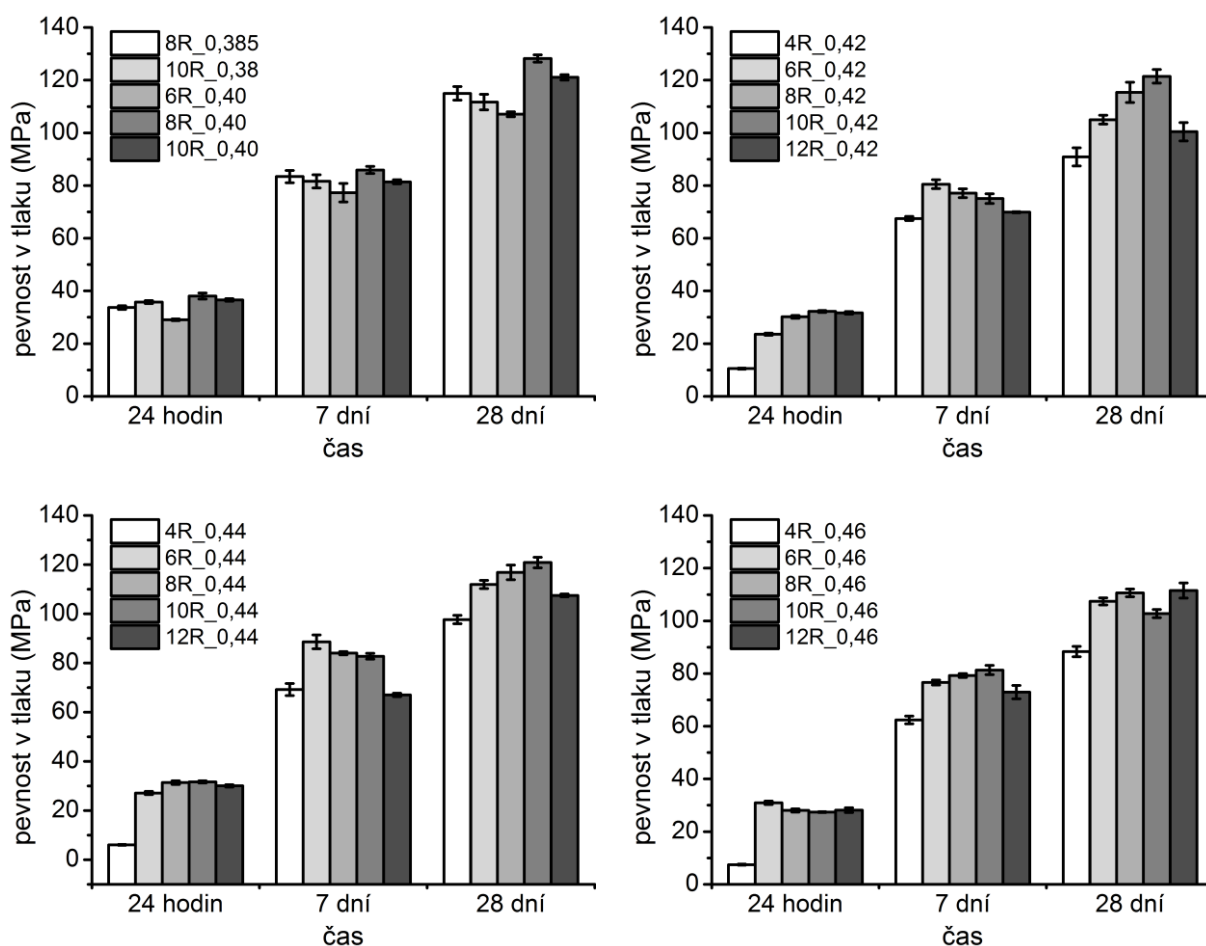
Obr. 19. Vliv dávky vodního skla na tuhnutí AAS při různých vodních součinitelích

5.2.3 Pevnost v tlaku

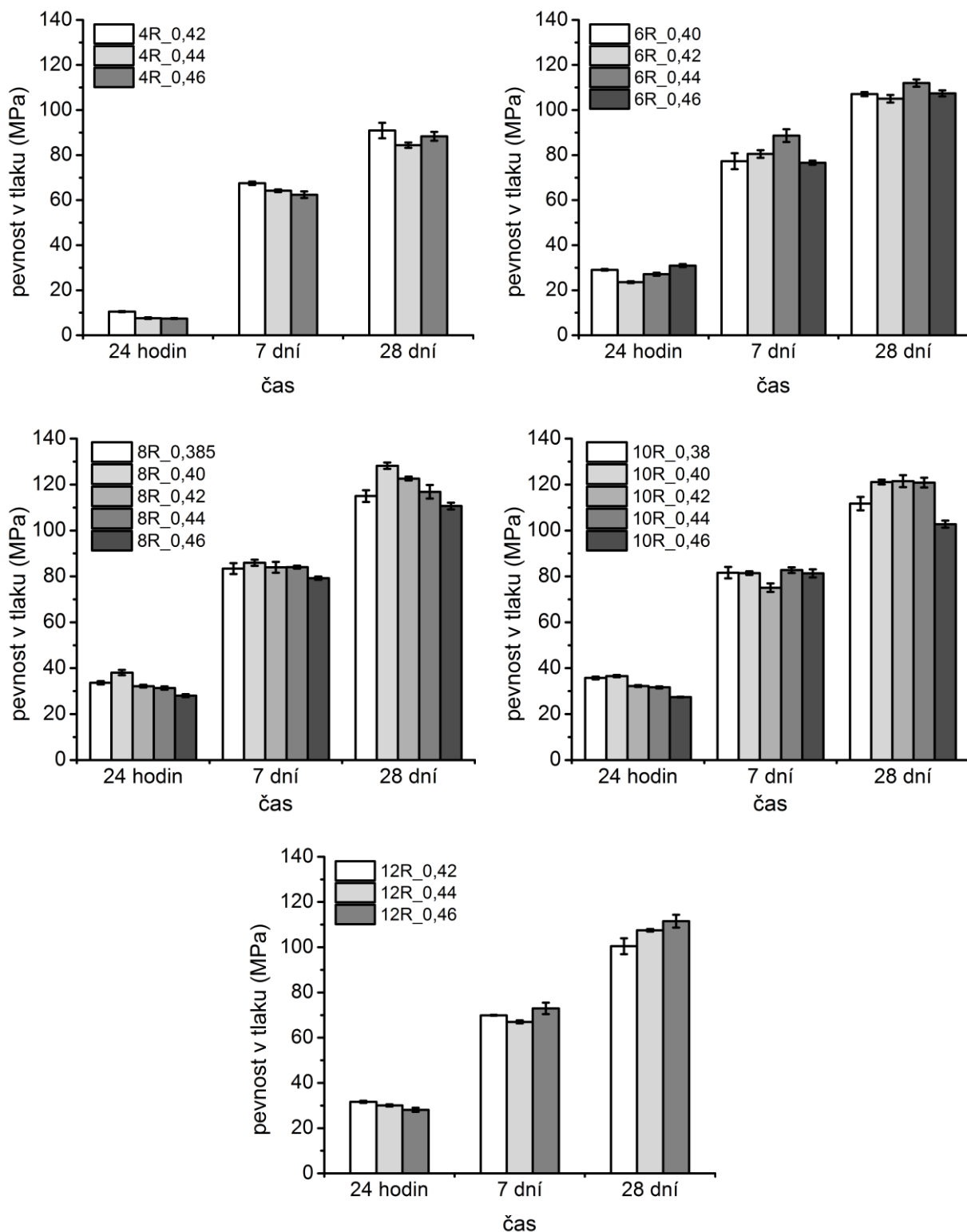
Vývoj tlakových pevností AAS malt v závislosti na dávce aktivátoru vždy při konstantním vodním součiniteli popisuje Obr. 20. Ve všech případech je zřejmé, že nárůst dávky aktivátoru ze 4 na 6 % Na₂O znamenal až trojnásobné navýšení počátečních pevností, které se ale dále s rostoucí dávkou aktivátoru prakticky neměnily. Do sedmého dne stáří sice pevnosti malt se 4 % Na₂O narostly nejvýrazněji, přesto ale byly zřetelně nižší než u vzorků s 6–10 % Na₂O a podobné těm u malt s 12 % Na₂O.

Pozorovaný trend odpovídá výsledkům ze studie [118], kdy byly tlakové pevnosti v prvních dnech přibližně dvakrát vyšší u AAS betonů s 6 % Na₂O v porovnání se 4 % Na₂O, ale brzy tento vzájemný poměr pevností poklesl, takže byly hodnoty pevností betonu s nižší dávkou vodního skla již po několika dnech nižší pouze o 30 %. Také v práci [115] byl pozorován obrovský vliv dávky aktivátoru na tlakové pevnosti AAS malt, a to zejména u hodnot křemičitých modulů odpovídajících 1,2 a 1,6. Pevnosti po dvou dnech zde byly pro dávku aktivátoru odpovídající 4 % Na₂O neměřitelné, zatímco u 6 a 8 % již dosahovaly přibližně 13,5, resp. 18 MPa. Těchto hodnot nedosahovaly pevnosti malt se 4 % Na₂O ani po sedmi dnech, neb k jejich nejvýraznějšímu nárůstu došlo až mezi 7. a 28. dnem. Stále však dosahovaly o 21–37 % nižších pevností než malty s 6 a 8 % Na₂O a tento rozdíl se navíc s prodloužením doby ošetřování na 90 dní spíše zvýšil.

Po 28 dnech je vždy pro daný vodní součinitel patrný nárůst tlakových pevností s nárůstem dávky aktivátoru v rozmezí 4–10 % Na_2O . Jedinou výjimkou je směs 10R_0,46, ale v tomto případě se patrně jedná o náhodou chybu. Pomalý nárůst tlakových pevností s rostoucí dávkou aktivátoru z 5,4 na 8,1 a 10,8 % Na_2O uvádí Bakharev a kol. [89], avšak v jiných pracích [87; 88] při zvýšení dávky z 5,4 na 8,1 % Na_2O narůstaly pevnosti naopak i několikanásobně. Poměrně významnou roli zde může hrát také křemičitý modul aktivátoru, neboť v publikacích [90] a [119] je nárůst tlakových pevností se zvyšující se dávkou aktivátoru z 5,4 na 8,1 % Na_2O nejvýraznější u nízkých hodnot křemičitých modulů. V publikaci [89] však tento trend pozorován nebyl a v práci [120] byl naopak trend opačný, kdy u nízkých hodnot křemičitých modulů tlakové pevnosti závisely na dávce aktivátoru poměrně málo, zatímco u křemičitého modulu rovného dvěma (stejně jako v této práci) při zvyšování dávky aktivátoru ze 4 na 6 a 8 % Na_2O tlakové pevnosti výrazně narůstaly. Navyšování dávky nad 8 % pak dle dostupné literatury [89; 90; 119] vede jen mírnému nárůstu pevností, což se shoduje také s výsledky této práce.



Obr. 20. Vliv dávky aktivátoru na tlakové pevnosti AAS malt při různém vodním součiniteli



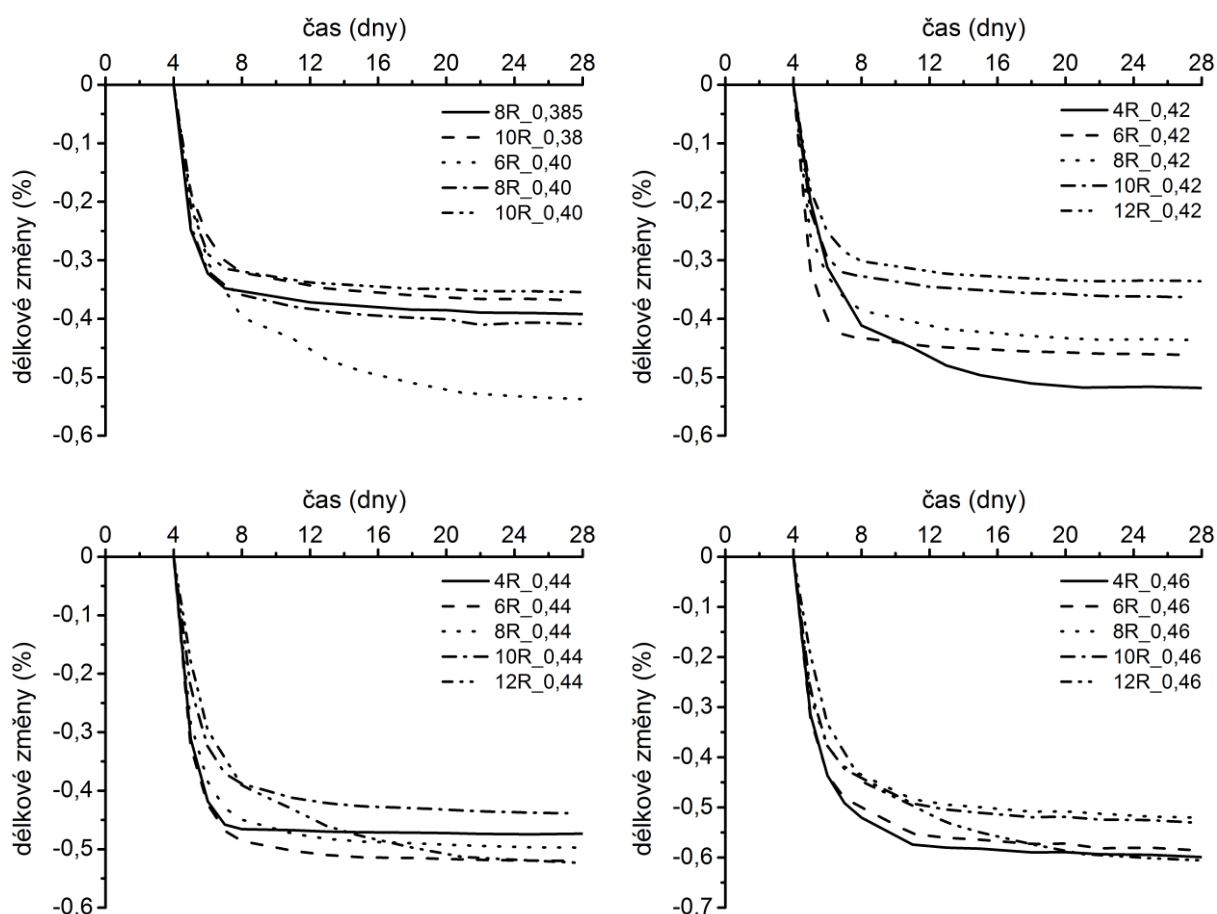
Obr. 21. Vliv vodního součinitele na tlakové pevnosti AAS malt s různou dávkou vodního skla

Podíváme-li se na celou situaci z pohledu konstantní dávky aktivátoru a měnícího se vodního součinitele Obr. 21, je zřejmé, že zatímco v některých případech pevnosti s klesajícím vodním součinitelem dle očekávání narůstaly, v jiných naopak klesaly. Hlavním důvodem tohoto jevu je patrně rozdílná zpracovatelnost malt, resp. jejich reologické vlastnosti, jenže ty nelze

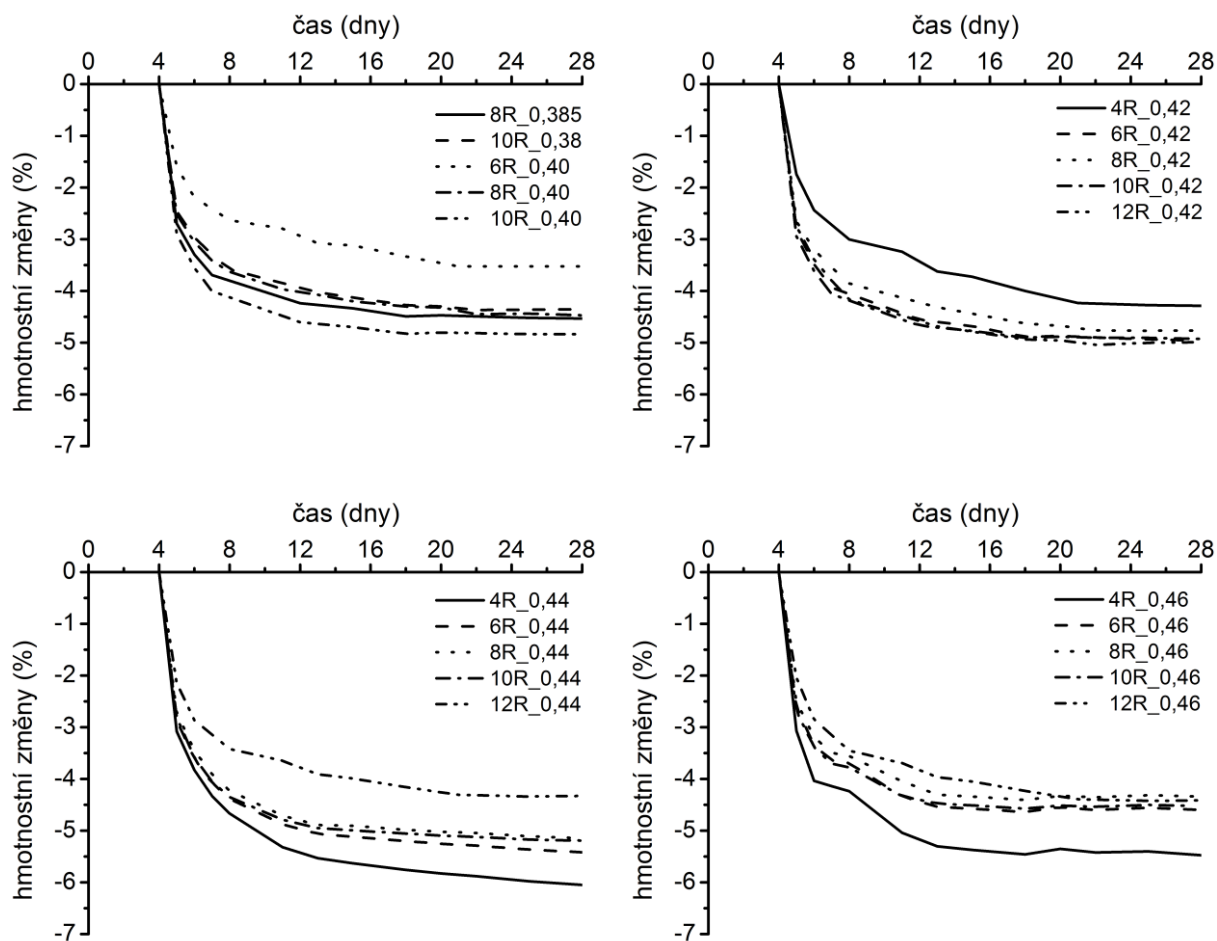
pomocí střešovacího stolku plně postihnout. Příkladem toho mohou být například malty s 12 % Na_2O , u nichž tlakové pevnosti, alespoň z dlouhodobějšího hlediska, narůstaly s rostoucím vodním součinitelem. Možné vysvětlení tohoto jevu je vysoká viskozita malt, která, jak bylo předesláno již v kapitole 4.4, mimo jiné znesnadňuje postup vzduchových bublin při zhutňování směrem vzhůru a mimo trámeček, což má za následek přítomnost většího množství větších defektů (pórů) a tím snížení mechanických vlastností zatvrdlé malty. Lze očekávat, že zvýšení vodního součinitele viskozitu malt snižuje, což usnadňuje řádné zhutnění a tedy i nárůst pevností.

5.2.4 Smrštění vysycháním a současné hmotnostní změny

U stejných směsí, kde byly zkoušeny tlakové pevnosti AAS malt, bylo pochopitelně také měřeno smrštění vysycháním a hmotnostní změny při něm, a tak je opět úvodní sad grafů (Obr. 22) koncipována ve smyslu konstantního vodního součinitele a měnící se dávky aktivátoru. Nejvíce směsí lze vzájemně porovnávat u hodnot vodních součinitelů 0,42; 0,44 a 0,46, neboť v těchto případech bylo možné malty bez ohledu na dávku aktivátoru obstojně rozmíchat a zhutnit. U některých vyšších dávek vodního skla, kde to zpracovatelnost dovolila, se pak objevují i směsi s nižšími vodními součiniteli.



Obr. 22. Vliv dávky aktivátoru na smrštění AAS malt při různých hodnotách vodního součinitele



Obr. 23. Vliv dávky aktivátoru na hmotnostní změny při vysychání AAS malt při různém vodním součiniteli

Před samotnou diskuzí výsledků smrštění vysycháním považuje autor za vhodné alespoň částečně ilustrovat do jisté míry omezenou opakovatelnost tohoto stanovení, podobně jako u tlakových pevností. Graficky je to znázorněno v příloze č. 4, odkud je patrné, že vůbec nejvyšší rozdíly ve smrštění po 28 dnech byly pozorovány u malt namíchaných v horkých letních měsících a v ostatních částech roku, a proto bylo snahou se přípravě těles v extrémním letním počasí vyhnout. Ze stejného obrázku lze naopak pozorovat, že pokud byla stejná směs připravena dvakrát mimo extrémní podmínky počasí, rozdíl mezi naměřeným smrštěním i hmotnostními změnami je minimální. Pravda, jedná se vždy pouze o jednu záměs za dané období, což pro statistické podložení těchto výsledků nestačí, nicméně to odpovídá dosavadním zkušenostem autora této práce. Za zmínku stojí ještě jeden fakt, a to že v horkých měsících bylo dosahováno výrazně vyššího smrštění a současně nižších hmotnostních úbytků při vysychání. Možným vysvětlením může být vlivem vyšší teploty zrychlená hydratace AAS (její závislost na teplotě uvádí příloha č. 4) a tím zjemnění pórové struktury. Právě značný obsah pórů v oblasti 1,25–25 nm může být dle [59] jedním z nejzásadnějších parametrů zodpovědných za smrštění vysycháním. Koneckonců v citované práci bylo pozorováno výrazně vyšší vysoušecí smrštění u AAS betonů ve srovnání s betonem na bázi OPC, a to i přes nižší hmotnostní úbytky AAS betonu. Jak uvádí práce [61], výsledné smrštění AAS závisí také na historii vysychání, kdy je rozdíl, zda se do konečného stavu materiál dostal přímým vystavením dané relativní vlhkosti, nebo zda byl do tohoto stavu přiváděn jejím

postupným snižováním. A stejná práce dokonce uvádí, že u AAS (na rozdíl od OPC) často neplatí předpoklad vyššího smrštění u nižší relativní vlhkosti, zejména pak v rozsahu 30–70 % RH.

Ve většině případů se zdá, že při konstantních hodnotách vodního součinitele dochází vždy k obdobnému trendu v podobě snižování smrštění vysycháním se zvyšující se dávkou aktivátoru. Nejvíce je to patrné u vodního součinitele 0,42, a to možná i proto, že právě tyto malty krom 4R_0,42 byly míchány ve stejný den, a proto měly stejné podmínky při ošetřování a uložení. U malty 4R_0,42 je vidět poněkud odlišný průběh ve vývoji délkových změn, který je pravděpodobně zapříčiněn právě jinými podmínkami při míchání a uložení (mícháním v jiný den). Podobná situace je patrná také při součiniteli 0,44, kde má smršťování směsi 12R0,44 také výrazně odlišný průběh ve srovnání s ostatními maltami a také zde byla právě tato malta míchána v jiný termín.

Jak již bylo zmíněno v teoretické části práce, dle dostupné literatury bylo při zvýšení dávky aktivátoru pozorováno jak snížení [22; 88; 91; 92], tak i zvýšení [22; 87; 88; 89; 90; 115] smrštění vysycháním. Dosažené výsledky se tedy shodují více s první jmenovanou skupinou a zároveň částečně potvrzují při literární rešerši pozorovaný trend, že zatímco při nízkých křemičitých modulech smrštění s rostoucí dávkou aktivátoru obvykle výrazně roste, u vyšších křemičitých modulů se situace vyrovnává, až se trend obrací ve smyslu snížení smrštění při zvýšení dávky aktivátoru.

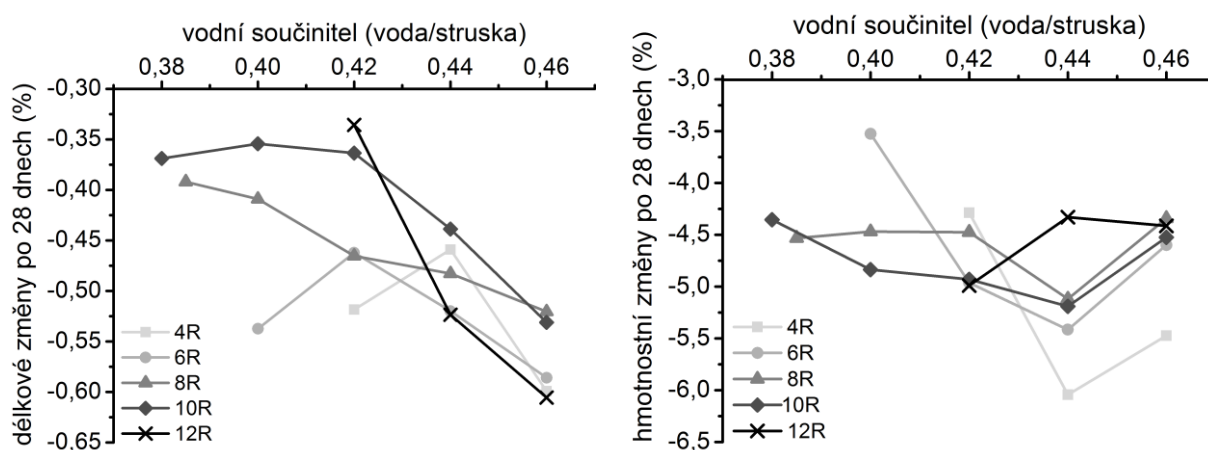
Jak ale prezentované výsledky zdůvodnit? Pro zvyšování smrštění s rostoucí dávkou vodního skla hovoří jednak vyšší množství sodných iontů a tím pravděpodobně i vyšší hodnoty rozpojovacího tlaku (*Obr. 12*) a dále větší množství křemičitanů, které, jak shrnuje práce [22], vedou ke tvorbě křemičitého gelu s vysokým smršťovacím potenciálem. Na druhou stranu pro snížení smrštění s rostoucí dávkou vodního skla by hovořily snižující se hmotnostní úbytky, které by mohly značit nižší celkovou porozitu, a snad i vyžrálejší pojivový systém. Zde je ovšem otázkou, co vlastně termín vyžrálost pojivového systému znamená, jak ji definovat a kvantifikovat, neboť například dle kalorimetrických křivek se po čtyřech dnech uvolnilo více tepla u past s nižším obsahem vodního skla (kap. 5.2.5). Nižší smrštění vlivem vyžrálejšího pojivového systému by mohlo souviset například s nárůstem modulu pružnosti a tím nižší deformací při stejných napětích v materiálu a snad také s nižším množstvím vody, která se během vysychání uvolňuje.

Samostatnou kapitolou, ale zároveň dost možná tou nejzásadnější, je pak distribuce velikosti pórů a celková porozita systému. Tomu, že se vzrůstajícím množstvím aktivátoru klesá průměrná velikost pórů a celková porozita, odpovídají jak vzrůstající tlakové pevnosti, tak klesající hmotnostní úbytky. Oba tyto faktory jsou však stran vlivu na smrštění vysycháním do jisté míry protichůdné, neboť snižující se velikost pórů, by, alespoň v rámci mezopórové oblasti (dle [15] 2–50 nm, dle [59] 1,25–25 nm), teoreticky měla znamenat zvýšení smrštění, zatímco klesající celková porozita by měla vést ke snížení smrštění. Z tohoto pohledu tedy patrně druhý jmenovaný jev převažoval nad prvním, a snad právě proto smrštění s rostoucí dávkou vodního skla ve většině případů klesalo.

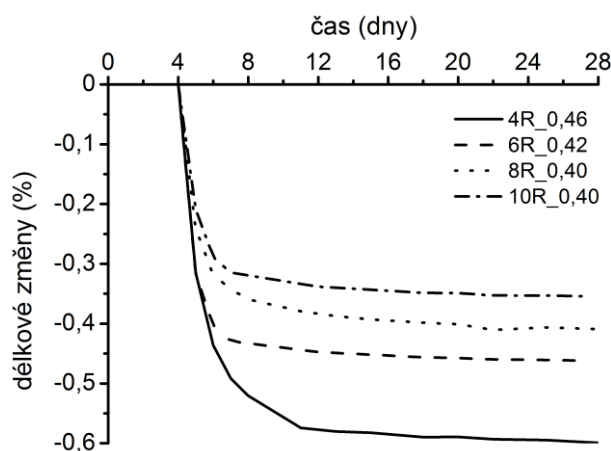
Vliv vodního součinitele na hodnotu smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání po 28 dnech je pro různé dávky aktivátoru shrnut na *Obr. 24*. Pro přehlednost jsou jednotlivé body v dané

řadě propojeny čarou. Při dávkách vodního skla v rozmezí 8–12 % Na_2O je patrné velmi výrazné zvyšování smrštění vysycháním s rostoucím vodním součinitelem, a to zejména u jeho hodnot nad 0,40–0,42. Při nižších dávkách vodního skla není trend vývoje smrštění v závislosti na vodním součiniteli tak jednoznačný, ačkoli u 6 % Na_2O se také zdá, že smrštění s vodním součinitelem roste, vymyká se pouze hodnota u malty se součinitelem 0,40. Příčinou zde opět může být doba přípravy těchto vzorků (polovina června), což bylo komentováno dříve. Ve stejný termín byla připravena také malta 4R_0,42, jejíž hodnota smrštění také pozorovanému trendu nevyhovuje.

Na rozdíl od smrštění při vysychání nebyl u souběžně měřených hmotnostních úbytků pozorován nějaký výraznější trend. Vzájemné rozdíly jednotlivých hodnot se pro danou dávku vodního skla pohybují nanejvýš kolem jednoho procenta, výjimkou jsou opět malty 4R_0,42 a 6R_0,40, jež při vysychání ztratily na hmotnosti výrazně méně než další malty se stejnou dávkou aktivátoru, což opět potvrzuje pozorování, že při míchání v horkých letních měsících dochází k nižším hmotnostním úbytkům a současně vyššímu smrštění vysycháním ve srovnání s mícháním při „běžných“ laboratorních podmínkách (cca 23–25 °C).



Obr. 24. Vliv vodního součinitele na smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS malt při různých dávkách vodního skla



Obr. 25. Porovnání vývoje smrštění vysycháním AAS malt s různou dávkou vodního skla a obdobnou konzistencí (průměr koláče po rozlití cca 150 mm)

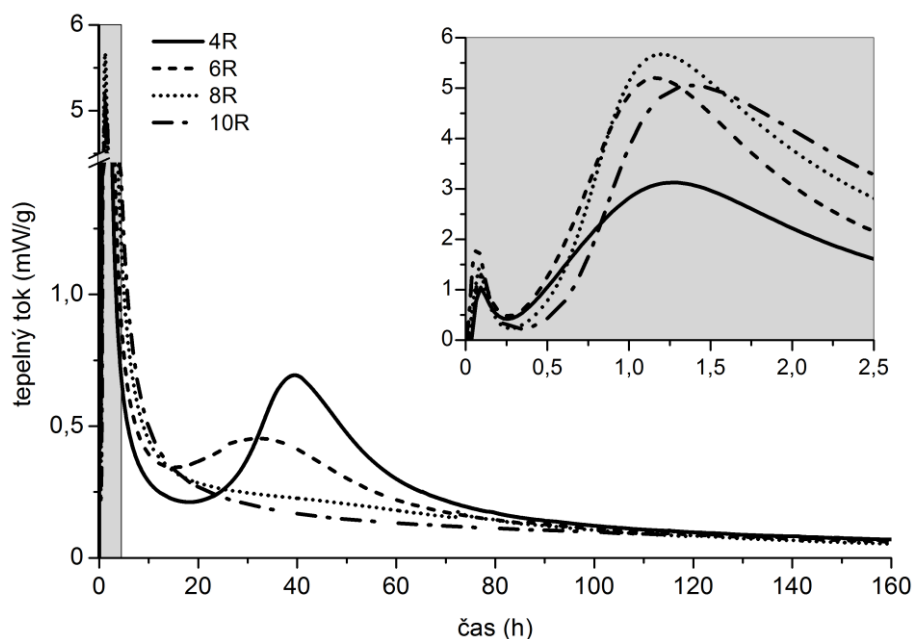
Smrštění vysycháním podle dosažených výsledků obecně klesá s klesajícím w/b a spíše klesá nebo se nemění rostoucím množstvím aktivátoru. Vzhledem k tomu, že druhý jmenovaný faktor má navíc příznivý vliv na zpracovatelnost, čímž umožňuje další snížení w/b pro dosažení obdobné konzistence, může být zajímavé porovnat smrštění vysycháním jednotlivých malt právě při obdobných hodnotách rozlití. Toto srovnání ukazuje *Obr. 25*, odkud je zřejmé, že kombinací těchto výsledků lze při zvýšení dávky aktivátoru ze 4 na 10 % Na_2O s přihlédnutím ke zpracovatelnosti dosáhnout až 50% snížení smrštění vysycháním.

5.2.5 Izotermická kalorimetrie

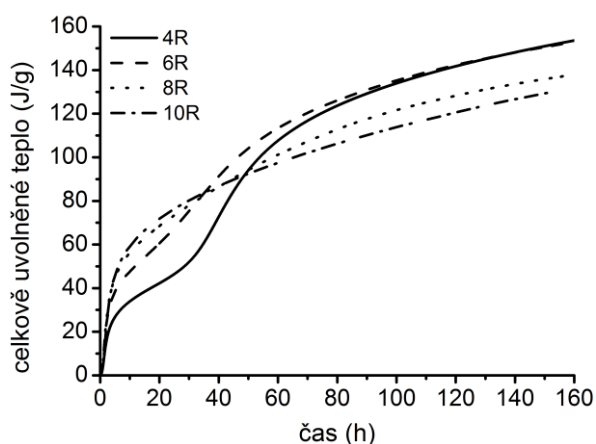
Studium vývoje mechanických a dalších vlastností AAS v souvislosti s dávkou aktivátoru bylo doplněno také izotermickou kalorimetrií. Získané výsledky jsou uvedeny na *Obr. 26* a *Obr. 27*. Kalorimetrická křivka strusky aktivované vodním sklem v dávce 4 % Na_2O za laboratorní teploty odpovídá té, jakou již před více než 20 léty naměřili Shi a Day [17]. Komentováno to již bylo v teoretické části práce, a tak pouze shrňme, že se na ní objevují celkem tři píky, z toho dva v tzv. předindukční periodě, kde první z nich odpovídá převážně rozpouštění strusky a druhý tvorbě primárního CSH gelu, poté nastává indukční perioda a následně období zrychlené hydratace, jež je na křivce indikováno třetím píkem, za jehož maximum již rychlost uvolňování tepla pouze klesá.

Z *Obr. 26* je zřejmé, že vzrůstající množství aktivátoru vedlo k nárůstu intenzity prvního píku, což lze smyslně vysvětlit výraznějším rozpouštěním strusky vlivem vyššího obsahu Na_2O , a pravděpodobně tomu tak skutečně je, zároveň je ale třeba podotknout, že opakovatelnost tohoto píku není dobrá, a tak je obecně při interpretaci výsledků tohoto typu na místě určitá opatrnost. Druhý pík byl při dávkách aktivátoru 6 % Na_2O a více výrazně vyšší než u 4 % Na_2O a ačkoli maxima těchto píků pro jednotlivé směsi nevykazují jednoznačný trend, jak co do času jejich objevení, tak co do odpovídající nejvyšší hodnoty tepelného toku, strmost následující sestupné větve klesá s rostoucím množstvím aktivátoru. Po indukční periodě pak následuje výrazný pík zrychlení hydratace u směsi se 4 % Na_2O . Při zvýšení dávky vodního skla na 6 % Na_2O se tento pík rozšiřuje, klesá jeho výška a maximum se posouvá ke dřívějším časům. Další nárůst dávky aktivátoru pak vede k prakticky úplnému vymizení tohoto píku, a tak se vlastně od maxima druhého píku (cca 60–90 minut) hydratace již jen stále zpomaluje. To je patrně způsobené tím, že vrstva hydratačních produktů vzniklá v době odpovídající druhému píku je natolik silná, že další hydratace probíhá pouze difuzně. Obdobný vliv dávky aktivátoru na vývoj tepelného toku lze dohledat i v literatuře [2], ačkoli v tomto případě jej lze bohužel pouze odhadovat z křivek charakterizující vývoj celkově uvolněného tepla.

Vývoj celkově uvolněného tepla pochopitelně v prvních fázích hydratace roste s vyšším obsahem aktivátoru. S objevením třetího píku se ale situace vyrovnává a z dlouhodobého hlediska se celý trend otáčí tak, že množství celkově uvolněného tepla s rostoucím obsahem vodního skla klesá. Pro dokonalejší proreagování systému je tedy z hlediska celkového vývoje tepla výhodná spíše nižší dávka aktivátoru. Zajímavé ovšem je, že se to výrazněji nepodepsalo na hodnotách mechanických vlastností po 28 dnech.



Obr. 26. Vliv dávky vodního skla (4–10 % Na_2O) na tepelný tok při hydrataci AAS



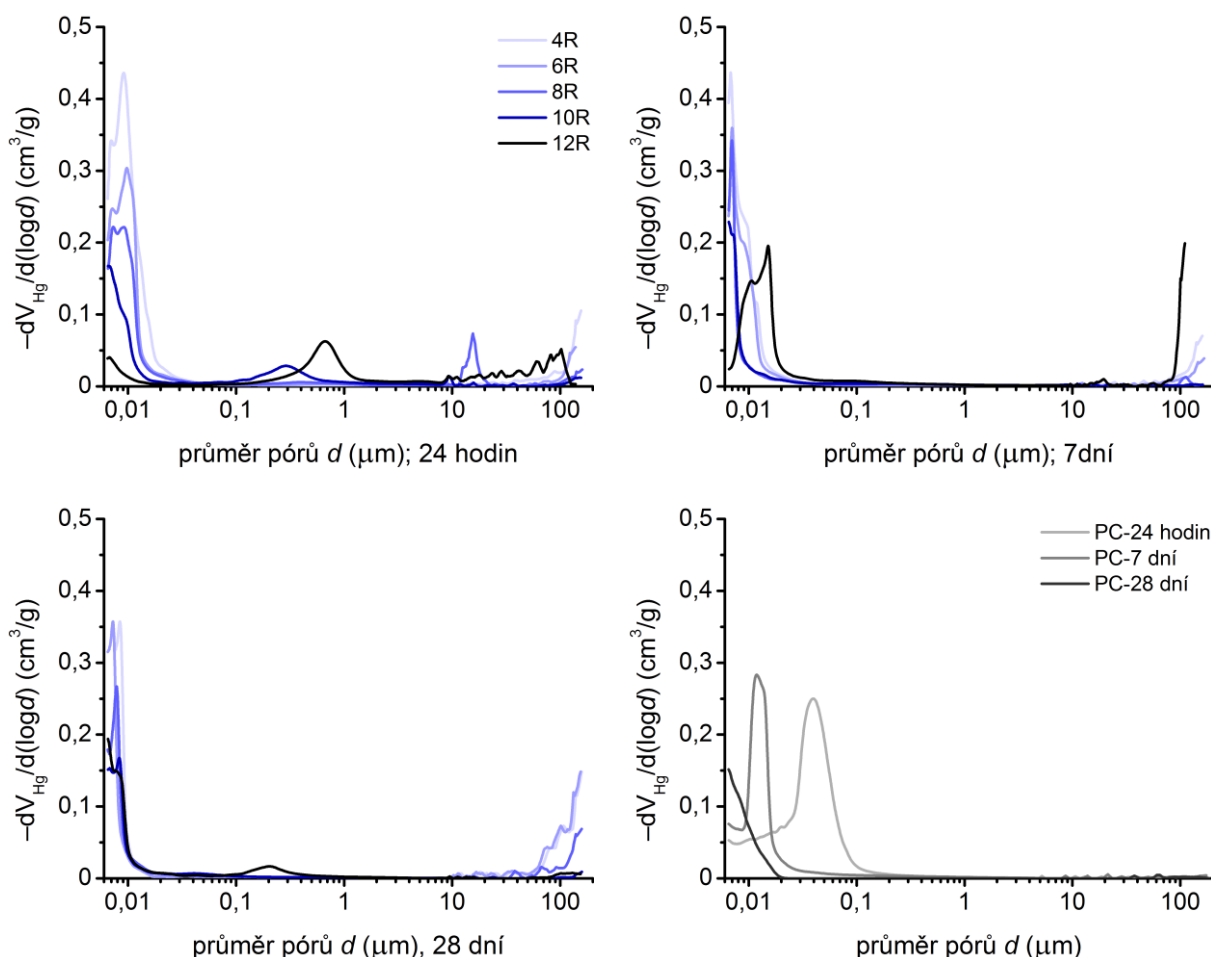
Obr. 27. Vliv dávky vodního skla (4–10 % Na_2O) na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS

5.2.6 Rtuťová intruzní porozimetrie

Jak znázorňuje Obr. 28, dávka aktivátoru má poměrně zásadní vliv na intruzní křivky AAS. Po prvních 24 hodinách hydratace byla u všech dávek vodního skla (4–12 % Na_2O) nalezena propojená síť pórů o velikostech okolo 10 nm s tím, že s rostoucí dávkou aktivátoru se zde průměr těchto pórů posouval k nižším hodnotám a v rámci měřitelných hodnot také klesala intenzita tohoto píku. Za zmínku stojí také „zubatá“ část křivky v oblasti makropórů s velikostmi nad 10 μm . Výrazné intruze na úplném počátku křivek jsou patrně dány nerovnostmi na povrchu připraveného vzorku, jež mohly vzniknout při jeho řezání, ony zuby objevující se s posunem k nižším hodnotám průměru pórů by ale mohly být způsobeny také trhlinkami vzniklými v důsledku autogenního smrštění připravených past v průběhu prvních 24 hodin, kdy byly vzorky ve formách. Zejména u vzorku s 12 % Na_2O byly i okem jasně patrné velké a hluboké trhliny již před a při samotném řezání vzorků, takže zde bylo obtížné vůbec připravit celistvý vzorek k měření.

S rostoucí dobou ošetřování docházelo ke zjemňování pórové struktury studovaných past, což lze snadno vysvětlit pokračujícími hydratačními reakcemi. U vzorků s nižší dávkou vodního skla (4 a 6 % Na_2O) to bylo patrné jako posun jediného pozorovaného výraznějšího intruzního píku čím dál více mimo oblast měřitelnosti, při vyšších dávkách aktivátoru pak zejména jako vymizení menších píků v oblasti mezi 100 nm a 20 μm . Přítomnost této makroporozity není náhodná, neboť jak bude patrné později (kap. 5.3.7, *Obr. 47*), u past s 8 % Na_2O se vždy po 24 hodinách takový pík vyskytoval.

Kromě vlivu dávky aktivátoru na pórovou strukturu AAS v čase ukazuje *Obr. 28* také porovnání s intruzními křivkami pasty z portlandského cementu. Je zřejmé, že v rámci měřicího rozsahu přístroje lze na křivkách odpovídajících portlandskému cementu nalézt pouze jeden pík, a to při průměru pórů nižším než 200 nm po 24 hodinách. Největší intruze rtuti byla pozorovaná při průměru pórů kolem 40 nm a ačkoli intenzita tohoto píku směrem k nižším hodnotám průměrů pórů dále klesá, zdá se, že by těsně za hranicemi měřitelnosti mohl být přítomen pík druhý, jenž by dle [2] velikostně odpovídal gelovým pórům o průměru 0,5–2,5 nm.



Obr. 28. Vliv dávky vodního skla na MIP křivky AAS v čase a jejich porovnání s křivkami portlandského cementu (vpravo dole) při uložení pod vodou

5.2.7 Shrnutí

V této kapitole byly položeny základy pro další směr výzkumu v této disertační práci. Nejvíce se sledované parametry měnily s nárůstem dávky aktivátoru ze 4 % Na_2O na 6 % Na_2O , a to ve smyslu velmi výrazného zvýšení zpracovatelnosti i tlakových pevností a mírného prodloužení doby tuhnutí. Naopak u smrštění vysycháním těchto dvou malt při stejném vodním součiniteli výrazné rozdíly pozorovány nebyly, což ostatně platí i pro většinu malt s dávkou vodního skla vyšší než 6 % Na_2O , i když se zdá, že jsou-li malty namíchány ve stejný den, smrštění vysycháním mírně klesá s rostoucí dávkou aktivátoru. Tyto rozdíly jsou však velmi malé, stejně jako rozdíly v tlakových pevnostech u malt s 6–12 % Na_2O . Větší vliv než dávka aktivátoru v uvedeném intervalu při konstantním vodním součiniteli tak ve vztahu k pevnostem i smrštění hrají spíše podmínky při míchání a uložení vzorků.

Avšak zaměříme-li se na malty s obdobnou konzistencí, můžeme pozorovat, že smrštění vysycháním těchto malt se zvyšující se dávkou aktivátoru klesá, a to díky souběžnému poklesu vodního součinitele. Je třeba podotknout, že toto tvrzení je opět zatíženo rozdílnými podmínkami při míchání a uložení, avšak vzhledem k výrazně vyšším rozdílům hodnot smrštění jednotlivých malt je trend snižování smrštění vysycháním s rostoucí dávkou aktivátoru pravděpodobný. Ostatně dle zde uváděných výsledků při zvýšení dávky vodního skla ze 4 % Na_2O na 10 % Na_2O u malt obdobné konzistence smrštění vysycháním pokleslo takřka o 50 %.

Jako nejoptimálnější dávka aktivátoru byla vybrána ta odpovídající 8 % Na_2O , neboť právě tato hodnota, přihlédneme-li dopředu k využívání technologických kalů po výrobě vodního skla, zaručuje nejlépe, že i v případě výrazného výkyvu ve složení kalů na jednu či druhou stranu zůstanou vlastnosti vyrobeného betonu do značné míry zachovány. V mnoha ohledech byly lepší výsledky naměřeny pro směsi s 10 % Na_2O , nicméně za touto hodnotou již dochází ke znatelnému poklesu mechanických vlastností a také zpracovatelnosti. U ní to sice z číselného vyjádření hodnot rozlití není tak patrné, nicméně v reálu se s těmito maltami při použitých vodních součinitelích vzhledem k jejich vysoké viskozitě a „lepivosti“ pracovalo velmi obtížně a v neposlední řadě bylo problémem i vypuzení vzduchových bublin během zhutňování těchto vzorků. Kromě toho z ekonomického hlediska případné produkce betonu s technologickými kaly je výhodnější mít jejich dávku, resp. dávku aktivátoru co nejnižší, neboť to umožňuje vyrobit ze stejného množství kalů více betonu. Zejména pro výzkumné účely byly ale dále studovány také směsi se 4 % Na_2O , neboť ty se v přítomnosti některých přísad a zvláště přísad nezřídka chovaly neočekávaným způsobem.

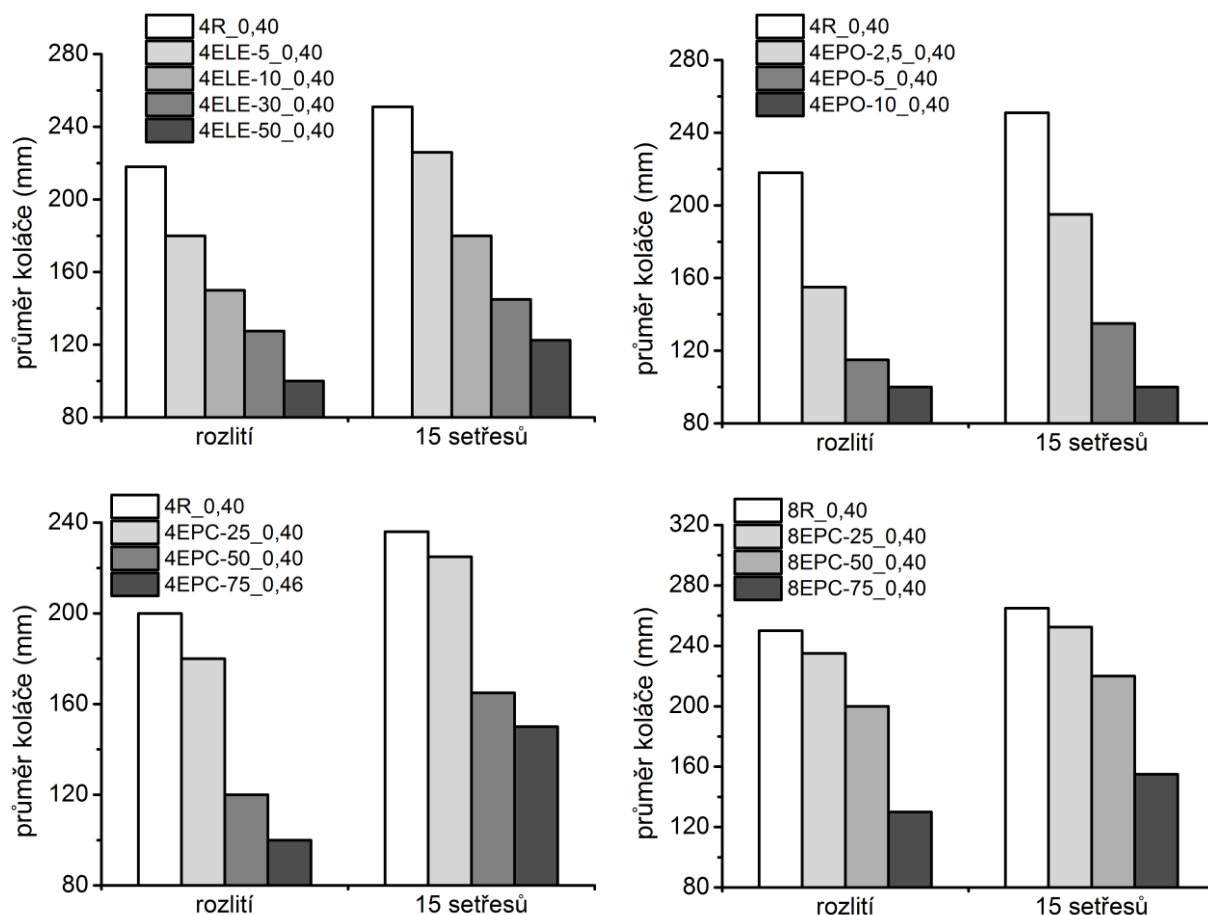
5.3 Vliv minerálních příměsí na vlastnosti AAS

Jako příměsí anorganického původu byly v práci studovány elektrárenské popílký, a to jak z vysokoteplotního, tak i z fluidního způsobu spalování. Záhy se však ukázalo, že druhý jmenovaný typ popílků se pro modifikaci alkalicky aktivovaných systémů studovaných v této práci nehodí, neboť nejen že tyto popílký výrazně zhoršují zpracovatelnost, a to i v malých přídavcích, ale také výrazně urychlují tuhnutí. Větší pozornost tedy byla věnována klasickým popílkům, které se koneckonců i dle množství dostupných prací, ve směsi se struskou k alkalické aktivaci hojně používají. Další, o poznání neotřelejší, příměsí byly by-passové odprašky. Ty, jak se ukázalo, mohou také urychlovat tuhnutí, ale naštěstí v ne tak dramatické míře jako fluidní popílký.

Velikost náhrady strusky jinou příměsí byla volena jejím postupným zvyšováním do té doby, než se vlastnosti systému začaly výrazně zhoršovat. U vysokoteplotního popílků tak poměr struska/popílek nabýval hodnot 100/0, 75/25, 50/50 a 75/25; u odprašků až 50/50, ačkoli při vysokých dávkách odprašků již bylo problémem rychle tuhnoucí maltou včas naplnit formu, a u fluidních popílků se v extrémních případech podařilo dosáhnout taktéž poměru 50/50 (popílek ELE), ovšem ke dramatickému urychlení tuhnutí docházelo již při nejnižších použitých dávkách. V případě popílků z fluidního spalování tak zůstalo pouze u prvotních experimentů a dále s nimi pracováno nebylo.

5.3.1 Zpracovatelnost

Vliv všech zkoušených popílků na zpracovatelnost AAS malt je patrný z *Obr. 29*. Je zřejmé, že rostoucí dávka popílků jak z vysokoteplotního způsobu spalování (EPC), tak i ze spalování na fluidním loži (EPO a ELE) vede i navzdory navýšování vodního součinitele k prudkému poklesu zpracovatelnosti, a to jak po rozliti, tak po 15 rázech střešacího stolku. Ačkoli dle některých prací mohou vysokoteplotní popílký zpracovatelnost betonů díky svým kulovitým částicím zlepšovat [121; 122; 123], v této práci bylo vždy pozorováno její zhoršení, a to navzdory tomu, že jsou popílký EPC i ELE výrazně hrubší než použitá vysokopecní struska. Nepříznivý vliv popílků na zpracovatelnost AAS také uvádí např. práce [85]. Zapříčiňují to jednak nespálené zbytky uhlíku v popílcích [124], ale také patrně i to, že k rozpouštění částic popílků během míchání dochází ve výrazně menší míře než u strusky. U popílků fluidního původu se navíc vzhledem k obsahu volného oxidu vápenatého a dalších sloučenin může již během prvních minut, a tudíž i v době zkoušení zpracovatelnosti, projevit urychlování tuhnutí. Z porovnání obou popílků z fluidního spalování je zřejmé, že popílek EPO zhoršoval zpracovatelnost výrazně více než popílek ELE, což bylo vzhledem k výrazně jemnější zrnitosti a vyššímu obsahem volného oxidu vápenatého očekáváno.

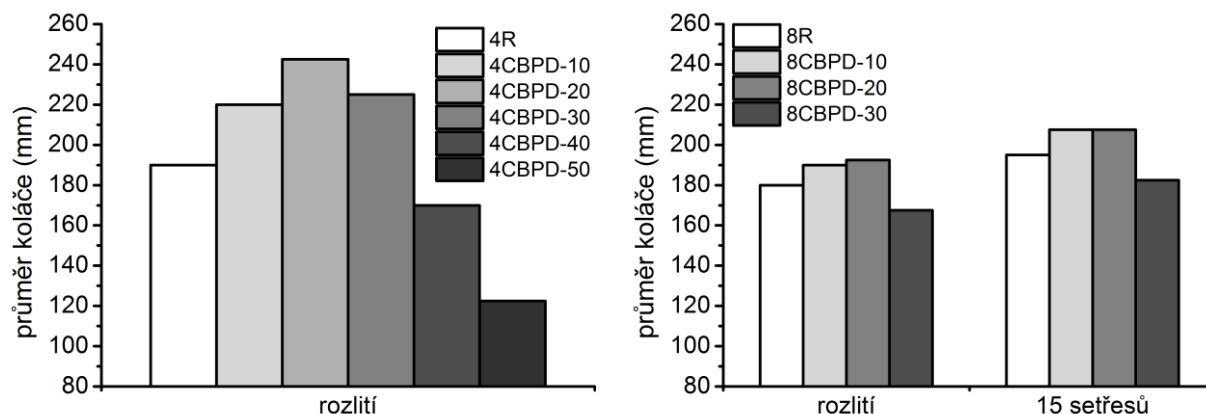


Obr. 29. Vliv popílku z fluidního (ELE, EPO) i vysokoteplotního (EPC) způsobu spalování na zpracovatelnost AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O a 8 % Na_2O

Odprašky zpracovatelnost neovlivňují tak jednoznačným směrem jako popílký (Obr. 30), neboť při rostoucích náhradách strusky do 20 % včetně se zpracovatelnost zlepšuje, ovšem poté se trend obrací. Při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O sice ještě má malta s 30% náhradou lepší zpracovatelnost než malta referenční, nicméně ve srovnání s 20% náhradou je již patrný zřetelný pokles a u vyšších dávek odprašků zpracovatelnost prudce klesá. Při 8 % Na_2O pak byla zpracovatelnost malty s 30 % odprašků dokonce horší než u reference a zlepšení zpracovatelnosti při nižších dávkách bylo jen minimální.

Popisované chování připravených malt je výsledkem dvou protichůdných jevů, které odprašky způsobují: Jejich až majoritní část tvoří dobře rozpustné soli, a patrně právě díky jejich rychlému rozpouštění dochází ke zlepšení zpracovatelnosti. Pokles zpracovatelnosti u vyšších dávek je potom pravděpodobně zapříčiněn příliš rychlým tuhnutím, podobně jako u popílků z fluidního spalování. Na základě prezentovaných výsledků se zdá, že pozitivní vliv odprašků na zpracovatelnost mizí při vyšším množství aktivátoru, což by mohlo být způsobeno rychlejším rozpouštěním strusky vlivem vyšší dávky vodního skla. Zde je však na místě podotknout, že u malty se 4 % Na_2O byly použity odprašky I a u malty s 8 % Na_2O odprašky II. Jak je uvedeno v příloze č. 2, první typ odprašků obsahoval více snadno rozpustných složek, zejména KCl, zatímco druhý typ více volného CaO, takže se na

rozdílném vlivu odprašků při různých dávkách vodního skla může významnou měrou podílet také různé složení této odpadní suroviny.

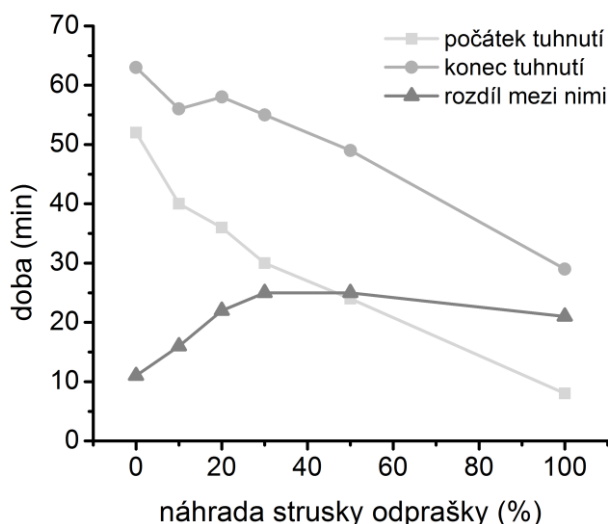


Obr. 30. Vliv cementářských odprašků na zpracovatelnost AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na₂O (vlevo) a 8 % Na₂O (vpravo)

5.3.2 Doba tuhnutí

Urychlování tuhnutí AAS při částečných náhradách strusky odprašky bylo pozorováno již během přípravy maltových vzorků pro stanovení mechanických a dalších vlastností. Poněvadž byly odprašky shledány jako zajímavá příměs pro AAS materiály, byl jejich vliv na rychlost tuhnutí AAS podchycen také pomocí Vicatova přístroje. Výsledky prezentované na Obr. 31 potvrdily pozorovaný trend, totiž že s rostoucí dávkou odprašků na úkor strusky dochází k výraznému urychlování objevení počátku i konce tuhnutí. Při úplné náhradě strusky odprašky byl počátek tuhnutí zaznamenán již po osmi minutách od počátku míchání, což i v laboratorních podmínkách při čtyřminutovém míchacím cyklu proklatě rychle. Na místě je také podotknout, že problémy se zhutňováním vzorků se objevují dříve než v časech odpovídajících naměřeným počátkům tuhnutí, takže i když se může zdát, že směsi s počátkem tuhnutí kolem 30 minut lze alespoň v laboratorních podmínkách bez problémů naplnit do forem, ve skutečnosti tomu tak být nemusí.

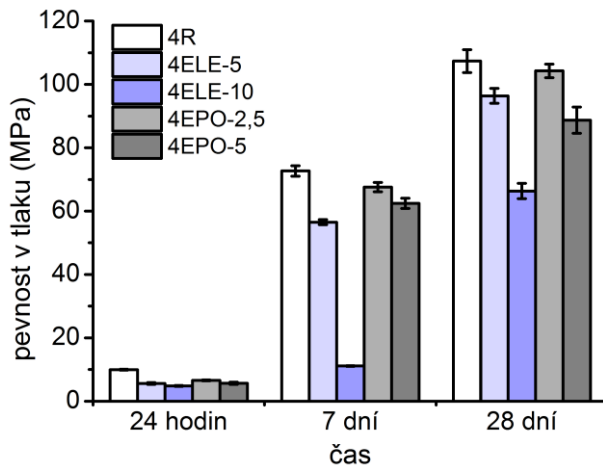
Důvodem urychlování tuhnutí odprašky je s největší pravděpodobností hydratace volného oxidu vápenatého, čímž dochází ke spotřebovávání záměsové vody, a jeho následující reakce s křemičitanovými ionty, jimiž by mohl vznikat primární CSH gel. O hydratačních procesech AAS v přítomnosti cementářských odprašků bude ještě řeč v kapitolách 5.3.6 a 5.3.7, kde naměřené kalorimetrické křivky a rentgenogramy ne zcela objasní, ale snad alespoň napoví, co se tímto systémem děje.



Obr. 31. Vliv částečné až úplné náhrady strusky cementárenskými odpraškami na rychlost tuhnutí AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

5.3.3 Pevnost v tlaku

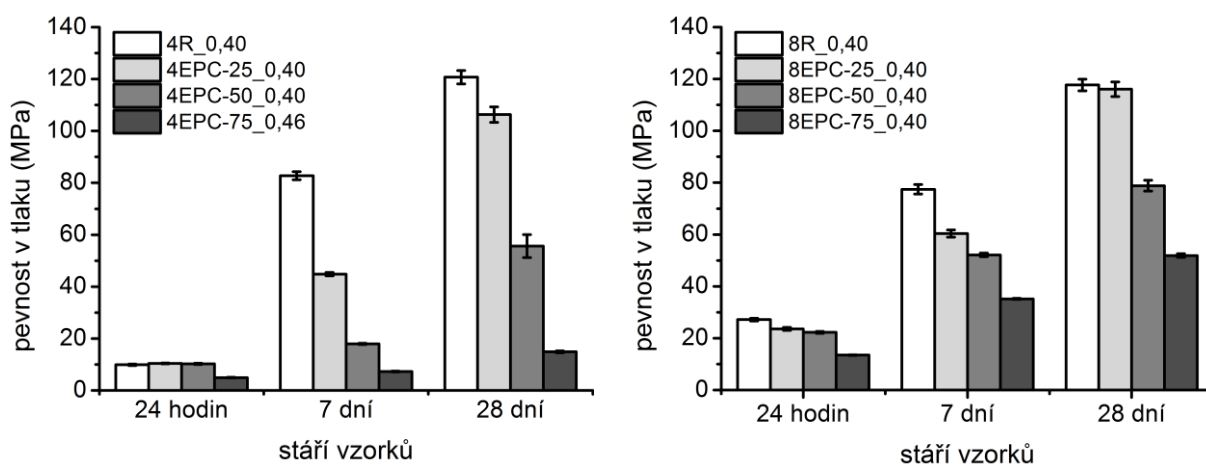
Zkoušen byl také vliv popílků a odprašků na tlakové pevnosti AAS malt. Z Obr. 32 je zřejmé, že popílků z fluidního spalování výrazně snižují tlakové pevnosti již při přídavcích v rozmezí 5–10 %. V případě popílku Ledvice (ELE) byly zkoušeny i vyšší náhrady strusky (30 a 50 %), avšak jejich pevnosti nebyly měřitelné ani po sedmi dnech hydratace, a tak nejsou v grafu uvedeny.



Obr. 32. Vliv částečné náhrady strusky fluidním popílkem na tlakové pevnosti AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

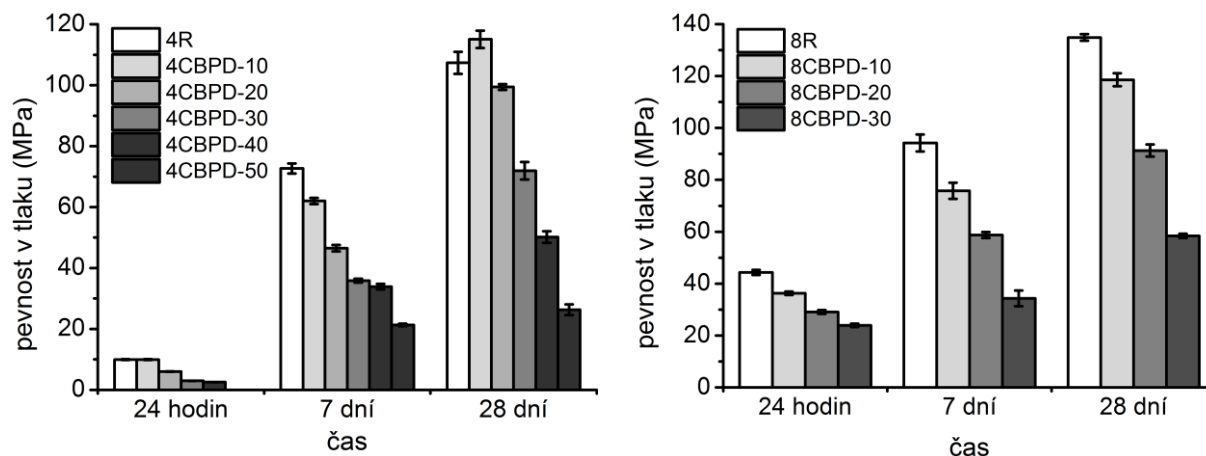
To vysokoteplotním popílkem lze strusku nahradit v daleko vyšší míře, ačkoli také zde je třeba s poklesem tlakových pevností počítat (Obr. 33), a to jak při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O , tak i 8 % Na_2O . Není to překvapivé, neboť obdobné trendy byly již dříve pozorovány, a to jak za laboratorních teplot [106], tak i po tepelném ošetřování [85; 105; 120]. Za povšimnutí ale stojí to, že podle výsledků v této práci i v literatuře [85] lze nepříznivý vliv popílku na vývoj pevností potlačovat rostoucí dávkou vodního skla. Při 10 % Na_2O byly dokonce zaznamenány vyšší pevnosti u malty s 25 % popílkem než u malty na bázi čisté AAS. Zvyšování dávky aktivátoru vedlo k, byť tentokrát jen částečnému, potlačení

nepříznivého vlivu 25% náhrady strusky popílkem také v práci [120], zatímco u vyšších náhrad strusky popílkem (50 a 75 %) pevnosti na dávce aktivátoru příliš nezávisely. Při úplné náhradě strusky popílkem však byla závislost pevností na dávce aktivátoru zdaleka nejvýraznější, přesto však i směsi s nejvyšším zastoupením aktivátoru dosahovaly přibližně pouze čtvrtinových pevností oproti analogickým čistě struskovým maltám. Na druhou stranu v práci [92] bylo po tepelném ošetřování u některých kombinací popílku a strusky dosaženo vyšších tlakových pevností než u malty pouze se struskou i při poměrně nízkých dávkách aktivátoru (4 a 6 % Na_2O). Shi a Day [125] zase uvádějí, že částečná náhrada strusky popílkem tlakové pevnosti příliš neovlivňuje v případě aktivace NaOH , zatímco při aktivaci vodním sklem vede rostoucí zastoupení popílku k jejich poklesu. Situace tedy není vždy úplně černobílá a záleží na vlastnostech popílku, strusky, aktivátoru, na ošetřování atd. Ohledně vlivu částečné náhrady strusky popílkem na mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů bylo publikováno daleko více prací, než je zde diskutováno, ovšem každou zde nelze podrobně rozebírat. Případní zájemci mohou také čerpat například z Rashadovy rešerše [126].



Obr. 33. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popílkem na tlakové pevnosti AAS malt se 4 % Na_2O (vlevo) a 8 % Na_2O (vpravo)

Poslední ve vztahu k tlakovým pevnostem zatím nekomentovanou minerální příměsí jsou cementářské odprašky. Obr. 34 ukazuje, že s rostoucí dávkou odprašek tlakové pevnosti poměrně strmě klesají, a to při obou použitých dávkách aktivátoru. Příčinou je patrně zejména vlivem snižování zastoupení strusky klesající obsah skelné fáze a s tím související snížení tvorby CSH gelu, ale také expanzivní účinky odprašek, jež při vyšších dávkách odprašek mohou vést až k praskání vzorků, zvláště pak při ošetřování ve vodě (Obr. 35). Práce [127] také uvádí, že přítomnost chloridů může vést, alespoň tedy u materiálů na bázi portlandského cementu, ke vzniku chloroaluminátové fáze $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, která k pevnostem nepřispívá.



Obr. 34. Vliv cementářských odprašků na tlakové pevnosti AAS malt při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na₂O (vlevo) a 8 % Na₂O (vpravo)

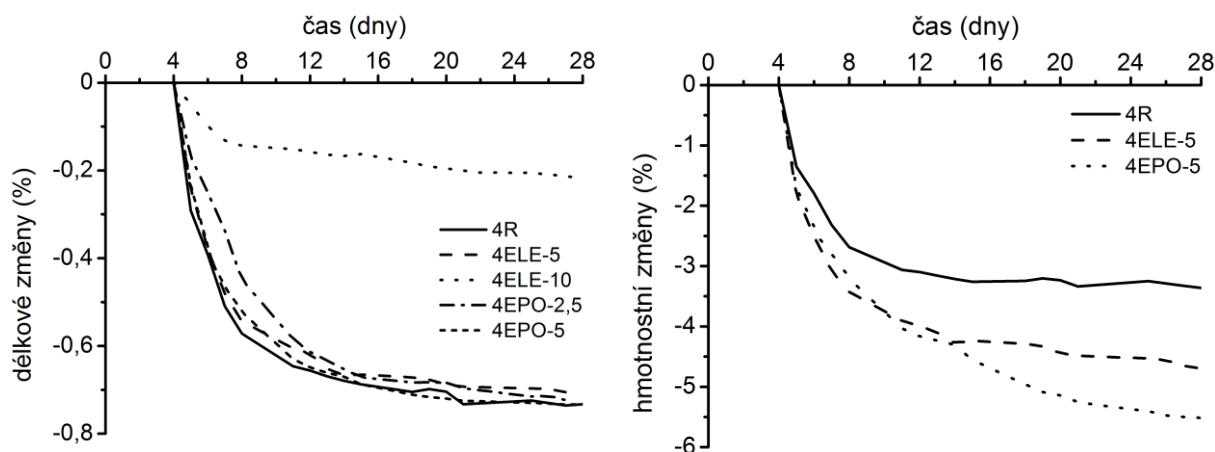


Obr. 35. Povrch trámečků po ošetřování ve vodě na počátku období vysychání (zleva: 8R, 8CBPD-10, 8CBPD-20 a 8CBPD-30)

5.3.4 Smrštění vysycháním

Obdobné sady výsledků jako u tlakových pevností máme k dispozici také u smrštění při vysychání. Začneme-li opět popílkou z fluidního spalování, je z Obr. 36 patrné, že částečná náhrada strusky oběma zkoušenými fluidními popílkou ke snížení smrštění nevede, tedy s výjimkou 10% zastoupení popílku Ledvice. Vrátime-li se ale k předcházející kapitole s tlakovými pevnostmi, můžeme vidět, že tato malta měla pevnosti velmi nízké, a to i po sedmi dnech ošetřování ve vodě. S přihlédnutím k vysokým hmotnostním úbytkům během vysychání lze očekávat, že svůj podíl na tom má snížená tvorba pojivové fáze. Na základě

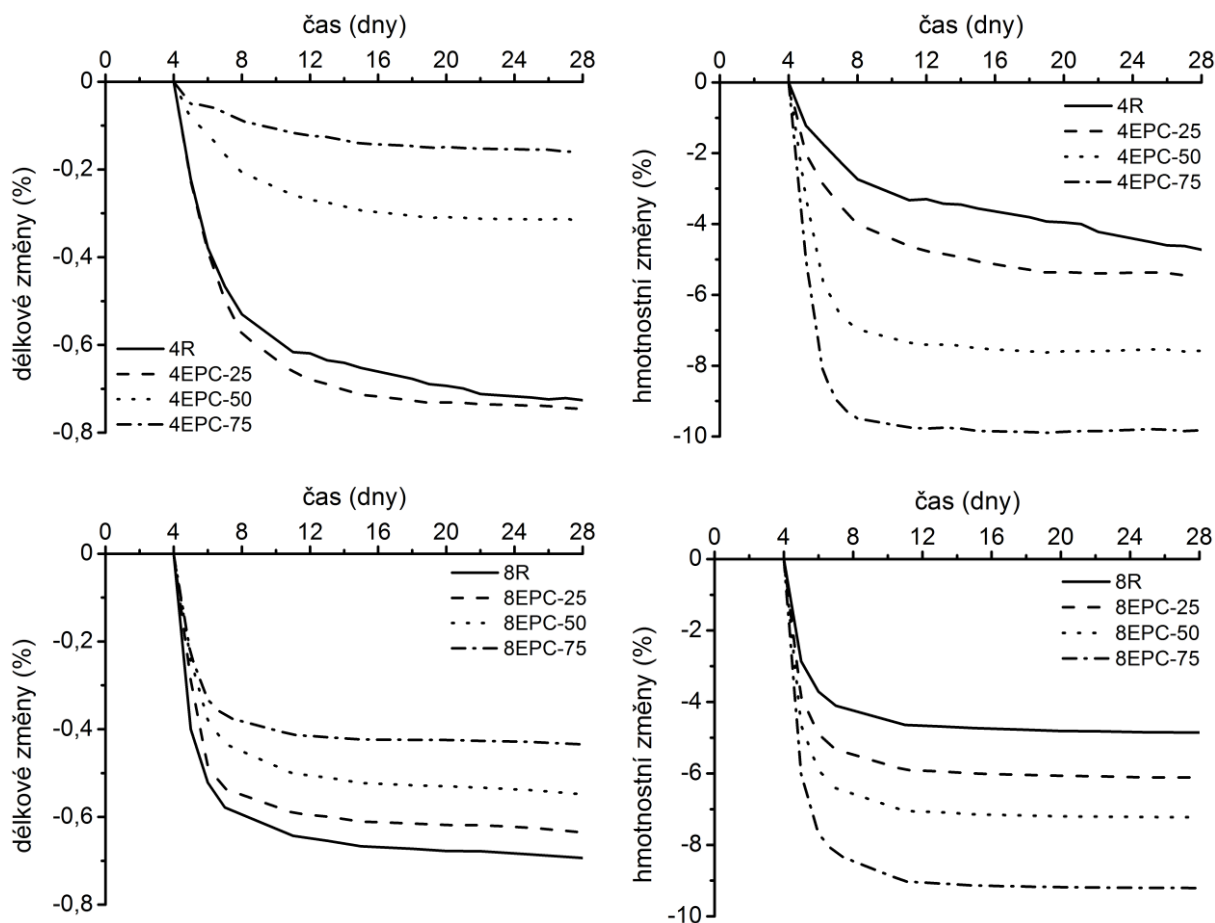
těchto výsledků v kombinaci se značným zhoršováním zpracovatelnosti tedy nebyl potenciál uplatnění fluidních popílků v AAS shledán dostatečně vysokým pro další výzkum.



Obr. 36. Vliv částečné náhrady strusky popílkem z fluidního spalování na smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS (4 % Na_2O)

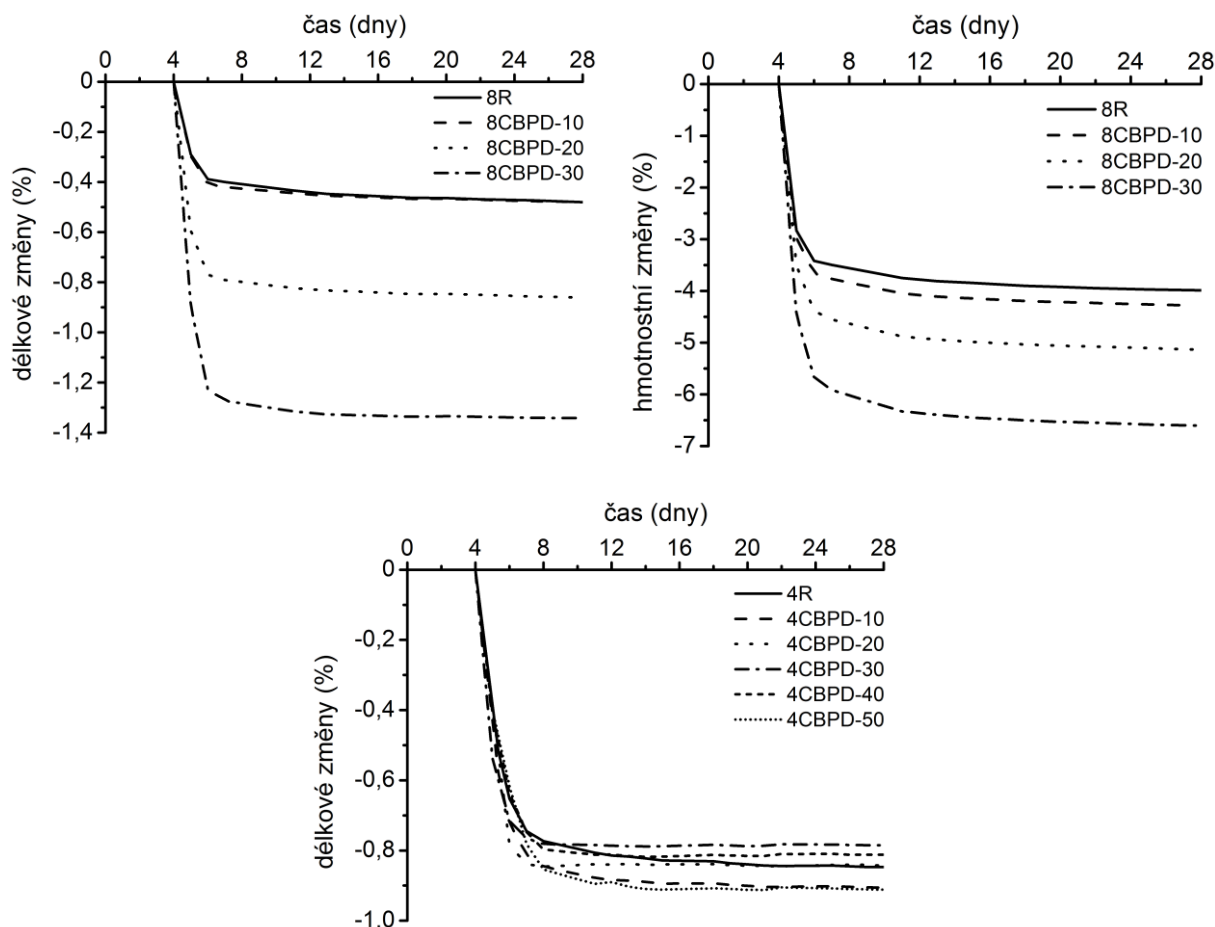
To popílků vysokoteplotní, zdá se, mají potenciál pro snižování smrštění AAS vyšší, ačkoli také zde je třeba počítat s poklesem tlakových pevností. Náhrady strusky ovšem se mohou, či spíše musí pohybovat řádově v několika desítkách procent. Jak je patrné z Obr. 37, při 25% náhradě strusky popílkem ještě nelze s dramatickým poklesem smrštění počítat, nicméně při vyšším zastoupení popílku se jeho účinnost při snižování smrštění výrazně odvíjí také od dávky aktivátoru. Zatímco při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O bylo 50% a 75% náhradou strusky popílkem smrštění vysycháním po 28 dnech stárí vzorků sníženo o více než 55 % a téměř o 80 %, stejné náhrady strusky popílkem při 8 % Na_2O vedly k poklesu smrštění pouze o 20, resp. 37 %. Se vzrůstajícím zastoupením popílku také zkušební vzorky během vysychání více a více ztrácely na hmotnosti.

Vyšší hmotnostní úbytky spolu s poklesem tlakových pevností opět naznačují, že jak ve směsi ubývá strusky, klesá také množství vytvářené pojivové fáze, což může opět přispívat ke snižování smrštění prostřednictvím hrubší porozity matrice a tím k nižšímu uplatnění smršťovacích mechanismů. Trochu jako na spojené nádoby lze na toto vysvětlení pohlížet také v souvislosti s tím, že vlivem nižšího zastoupení skelné fáze dochází v menší míře k rozpouštění částic popílku, takže tyto částice působí spíše jako plnivo a výsledkem je opět snížení smrštění. Zdůvodnění, že kulovité částice popílku působí jako mikrokamenivo, čímž zvyšují rozměrovou stálost AAS, lze najít také v literatuře [122]. Dalším možným mechanismem vedoucím k poklesu smrštění může být, v případě alespoň částečného rozpouštění částic popílku, tvorba odlišné pojivové fáze: NASH gelu, popř. hybridního gelu CNASH. Rozměrovou stabilitu pojivové fáze vzniklé alkalickou aktivací popílku přičítají Puertas a kol. [113] její 3D struktuře. Přítomnost NASH gelu by se rovněž mohla podílet na vyšších hmotnostních úbytcích při vysychání, neboť dle [128] vodu chemicky neváže.



Obr. 37. Vliv vysokoteplotního popílku na smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na₂O (nahore) a 8 % Na₂O (dole)

Možnosti snižování smrštění při vysychání AAS byly zkoumány také v souvislosti s částečnou náhradou strusky odprašky, a to opět při 4 i 8 % Na₂O (Obr. 38). Ačkoli se zdá, že dávka vodního skla má zásadní vliv na smrštění AASCBPD malt, není jejich vzájemné porovnání zcela na místě, poněvadž obě sady vzorků dělí přibližně tři roky a byly připraveny s odlišnými odprašky, struskou i vodním sklem. Z obou je však patrné, že výrazné snížení smrštění vysycháním odprašky nelze očekávat. Zejména u malt s 8 % Na₂O byl navíc pozorován opačný efekt, kdy rostoucí dávka odprašek smrštění velmi výrazně navýšovala. Hlavním důvodem zde patrně byla objemová expanze, k níž došlo zejména během vodního uložení před vystavením vzorků suchému vzduchu. Zatímco referenční malta se během tohoto období velmi mírně smrštila (o 0,02 %), u malt s 10, 20 a 30 % odprašek docházelo k čím dál výraznější expanzi (o 0,02, 0,78 a 1,90 %). To mělo za následek až popraskání vzorků (Obr. 35), a patrně i proto materiál odolával následným smršťovacím silám výrazně méně. Voda přítomná v trhlinách se také mohla podílet na zvýšených hmotnostních úbytcích při vysychání.



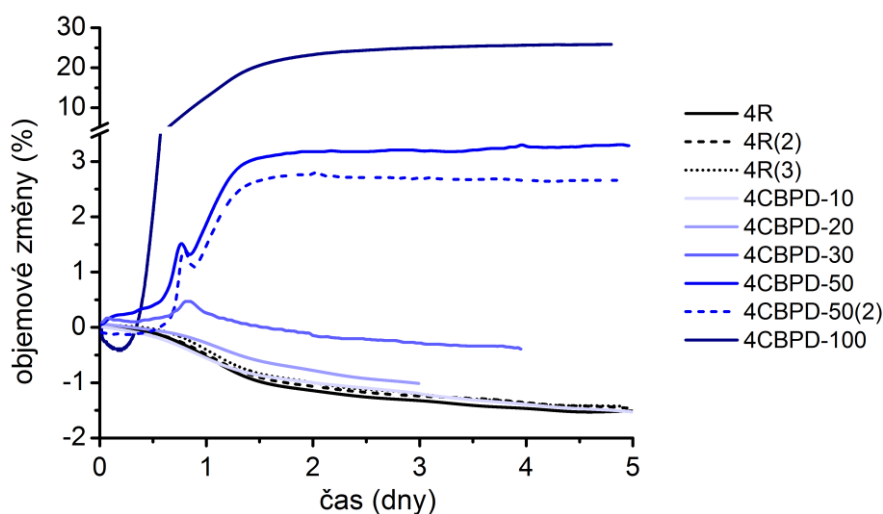
Obr. 38. Vliv cementářských odprašků na smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 a 8 % Na_2O (hmotnostní úbytky nebyly u malt se 4 % Na_2O zaznamenávány)

5.3.5 Objemové změny v autogenních podmínkách

Krom rozměrových změn při vysychání byla věnována pozornost také vlivu cementářských odprašků na objemové změny v autogenních podmínkách. Dosažené výsledky shrnuje Obr. 39, odkud je patrné, že při 10% náhradě strusky nemají odprašky výrazný vliv na objemové změny během sledovaného časového období (prvních 5 dní hydratace). Při 20% náhradě strusky odprašky již jistý pokles v autogenním smrštění AAS patrný je, ale jinak vývoj rozměrových změn probíhá obdobně.

Zvýšíme-li ale dávku odprašků o dalších 10 %, průběh objemových změn se během prvních 24 hodin výrazně změní a dojde dokonce ke značně intenzivní, leč poměrně krátce trvající objemové expanzi. Po ní zpočátku objem vzorku prudce klesá, ale postupně se rychlost smršťování dostává na úroveň referenčních vzorků. Pokud však nahradíme 50 % strusky odprašky, není na rozdíl od 30% náhrady maximum dosažené po přibližně 20 hodinách maximum absolutním, nýbrž pouze lokálním. Po velmi krátkém období mírného smršťování totiž následuje další období prudkého rozpínání trvající přibližně 8 hodin, při němž se oproti lokálnímu maximum objem vzorku přibližně zdvojnásobí. To znamená přibližně 3% zvýšení objemu vzorku oproti stavu při počátku tuhnutí. Během několika dalších hodin však rychlost rozpínání rychle klesá a přibližně po 48 hodinách již v rámci měřeného časového úseku

k výraznějším objemovým změnám nedochází. Úplná náhrada strusky odprašky vede k obrovské objemové expanzi (až 25 %), jež se, podobně jako u past se struskou, objevuje zejména během prvních 36 hodin.



Obr. 39. Vliv cementářských odprašků na objemové změny AAS (4 % Na_2O) v autogenních podmínkách při 25 °C

Na základě uvedených výsledků tedy lze konstatovat, že by-passové odprašky mohou zmírňovat autogenní smrštění AAS, ba dokonce způsobovat objemovou expanzi v řádech až jednotek procent. Právě expanzivních účinků odprašků bylo později využito pro snižování tvorby trhlin AAS betonů během vysychání. Jak uvádí ve své knize [129] Collepardi, expanzivní přísady se běžně používají pro betony na bázi portlandského cementu, kde je výhodná jejich kombinace s organickými protismršťovacími přísadami, jež mohou zmírnit smrštění (samo)vysycháním, které po počátečním období rozpínání následuje. Aby toto bylo použitelné také pro systémy na bázi AAS, je třeba nejprve nalézt vhodnou organickou přísadu, která by nejen výraznou měrou snižovala smrštění, ale současně neovlivňovala nepříznivě hydrataci AAS. Právě poslední jmenovaný aspekt může být velkým problémem, jak o tom bude pojednávat kapitola 5.4.

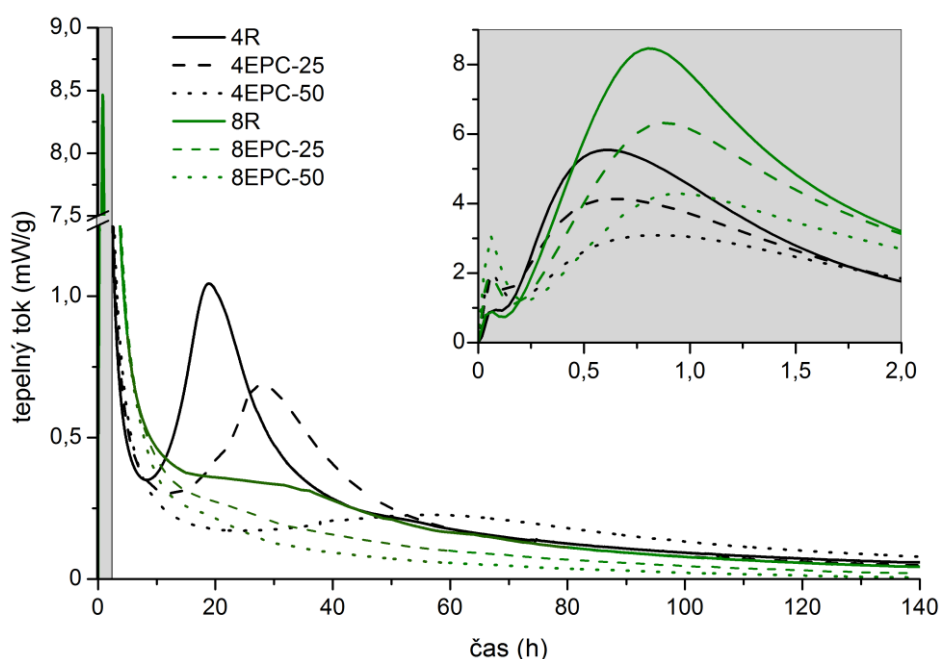
5.3.6 Izotermická kalorimetrie

Kalorimetrické křivky AAS v přítomnosti minerálních příměsí byly měřeny pouze pro vysokoteplotní popílek (Obr. 40 a Obr. 41) s dávkou vodního skla odpovídající 4 i 8 % Na_2O a cementářské odprašky (Obr. 42 a Obr. 43) s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O .

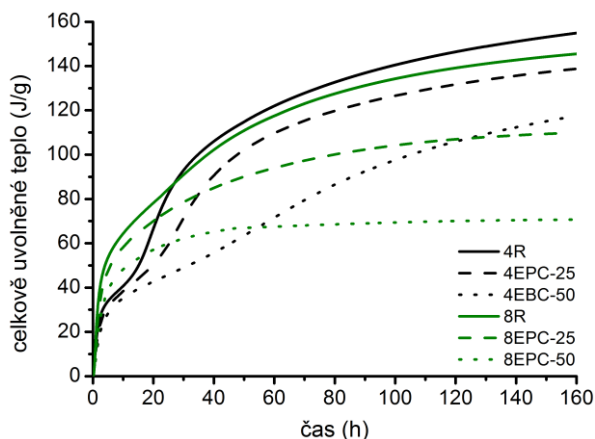
Z Obr. 40 je zřejmé, že se při obou dávkách aktivátoru výška druhého píku s rostoucím množstvím popílku postupně snižovala, přičemž míra tohoto jevu přibližně odpovídala procentuální náhradě strusky popílkem. To je pravděpodobně způsobeno tím, že s klesajícím obsahem strusky na úkor popílku klesá také množství vápenatých iontů, které se mohou ze skelné fáze strusky uvolňovat do roztoku a spolu s křemičitany obsaženými ve vodním skle tvořit primární CSH gel. Třetí pík pozorovatelný pouze u past aktivovaných vodním sklem o dávce odpovídající 4 % Na_2O je pak přítomností popílku ovlivněn snad ještě výrazněji, kdy nejen s rostoucím zastoupením popílku opět klesá jeho výška, ale současně se také velmi výrazně prodlužuje doba do objevení jeho maxima. To by snad mohlo být dáno tím, že při nižším zastoupení strusky ve směsi trvá déle, než se uvolní obdobné množství vápenatých a

křemičitanových iontů do roztoku, čímž se hydratační reakce omezují a zpomalují. Tomu, že se popílek rozpouští pomaleji a v menší míře než struska, odpovídají také křivky charakterizující vývoj celkově uvolněného tepla (*Obr. 41*).

Velmi podobné výsledky již publikovali Jang a kol. [123], kde částečná (50%) až úplná náhrada strusky popílkem vedla ke snížení druhého píku a oddálení, rozšíření a poklesu píku třetího, který u pasty bez strusky dokonce úplně chyběl. U 50% náhrady strusky popílkem také v obdobné míře kleslo množství celkově uvolněného tepla, a to o téměř 25 %, budeme-li pro srovnání brát hodnoty tepla v časech, kdy mají křivky struskové a strusko-popílkové pasty v rámci dané práce podobnou směrnici. Obdobný vliv na intenzitu, polohu i tvar hlavního hydratačního píku má rostoucí zastoupení popílku na úkor strusky (10, 30 a 50 % popílku) také dle práce [130], a to více méně bez ohledu na hodnotu křemičitého modulu ve studovaném rozsahu (1,0–1,8).



Obr. 40. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popílkem na vývoj tepelného toku při hydrataci AAS



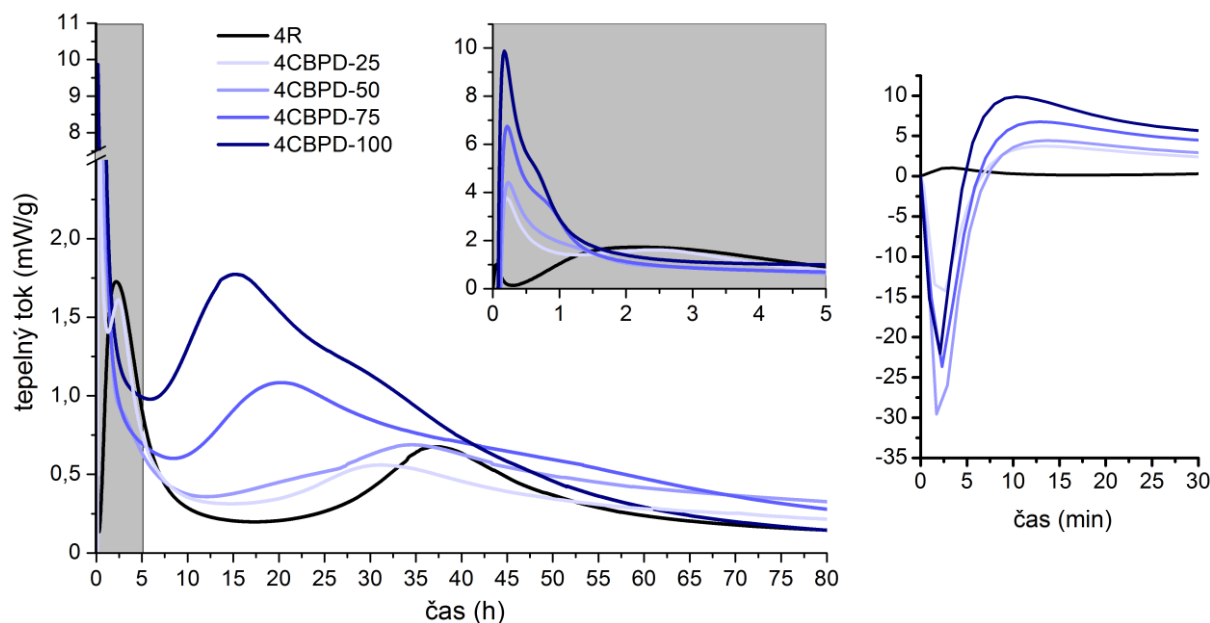
Obr. 41. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popílkem na vývoj celkově uvolněného tepla při hydrataci AAS

S dalšími studiemi dostupnými v literatuře nelze obdržené výsledky příliš porovnávat, neboť nejsou měřeny pouze řady různých náhrad strusky popílkem (nebo obráceně), ale mění se zde více parametrů, zejména pak dávka vodního skla, popř. i typ aktivátoru. Přesto dodejme alespoň to, že dle studie [131] (ne)přítomnost třetího hydratačního píku u past aktivovaných relativně vysokým množstvím vodního skla (7,5 % Na_2O) závisí také na jeho křemičitém modulu, kdy při $M_s = 1$ byl u pasty s pojivem struska/popílek = 50/50 třetí hydratační pík pozorován, zatímco u stejné pasty s vodním sklem při $M_s = 2$ ne, což je i případ této disertační práce. Při 10 % Na_2O však nebyl v práci [131] u směsi s poměrem strusky a popílku rovným 30/70 pozorován třetí pík ani u křemičitého modulu rovnému jedné.

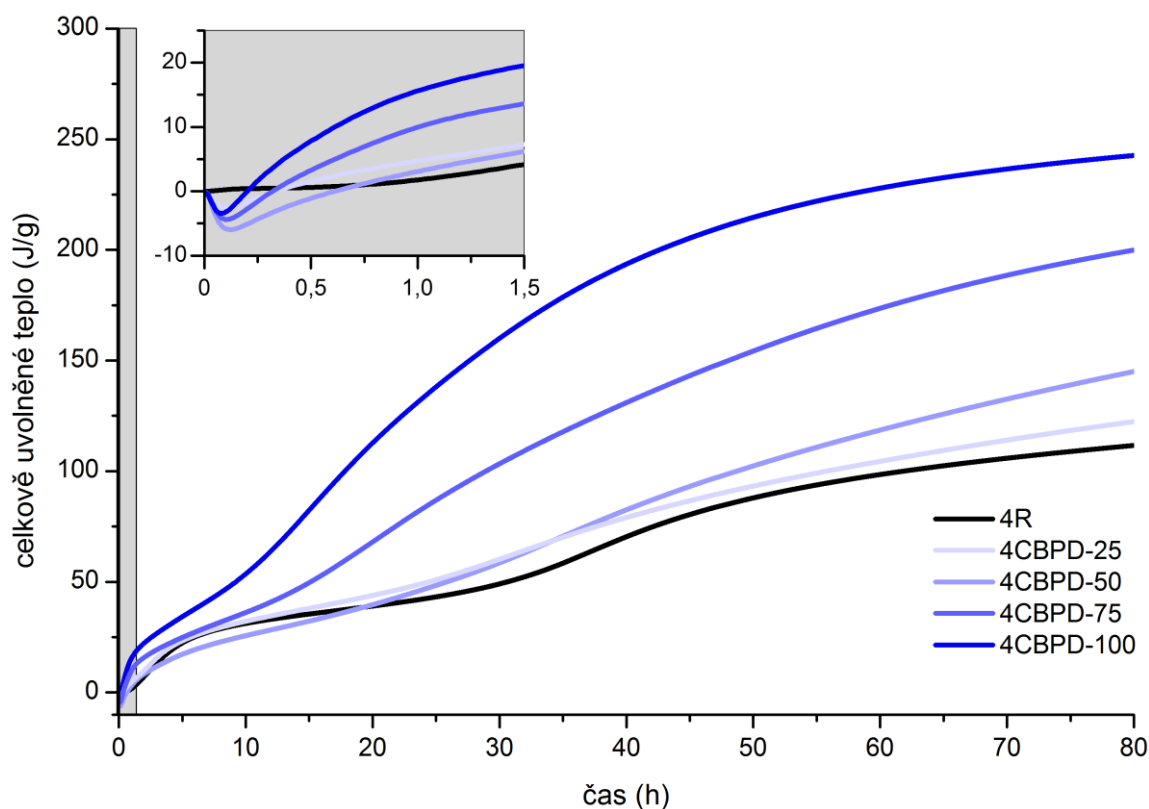
Souhrnně lze říci, že se v rámci této disertační práce naměřené kalorimetrické křivky dobře shodují s výsledky publikovanými v literatuře, kdy rostoucí náhrada strusky popílkem vede ke snižování maxima hlavního hydratačního píku, jeho pomalejšímu průběhu a oddálení jeho objevení. To se odpovídajícím způsobem promítá také do vývoje celkově uvolněného tepla.

Pokud jde o vliv cementářských odprašků, nelze dosažené výsledky s literaturou porovnávat vůbec, neboť nic podobného dle nejlepšího vědomí doktoranda zatím nikdo nepublikoval. Získané kalorimetrické křivky jsou však přítomností odprašků ovlivněny velmi výrazně, a to dokonce ihned po smíchání pojivové směsi s aktivačním roztokem, kdy odprašky způsobují, že hydratující pasta zprvu teplo spotřebovává (*Obr. 42*). V rámci této práce se jedná o naprosto unikátní jev, který je patrně zapříčiněn tím, že rozpouštění některých fází odprašků je endotermní. Konkrétně se jedná o KCl a K_2SO_4 , které tvořily přibližně 60 % hmotnosti odprašků z roku 2015, resp. 36 % hmotnosti odprašků z roku 2016. Poněkud překvapivé je ovšem to, že intenzita tohoto píku vzrůstá se vzrůstajícím zastoupením odprašků pouze do hodnoty 50 %. Přestože již po 6 až 8 minutách začíná převažovat exotermní charakter hydratačních reakcí, teprve po 20 až 30 minutách převažuje dosud uvolněné teplo nad teplem spotřebovaným (*Obr. 43*). Snad právě díky tomu nedocházelo navzdory vysokému obsahu volného oxidu vápenatého k tak výraznému urychlení tuhnutí (kap. 5.3.2), jak by se dalo očekávat (např. v porovnání s popílkou z fluidního spalování), neboť proces tuhnutí AAS mimo jiné právě na teplotě výrazně závisí [117]. Tento efekt může být při laboratorní přípravě záměsí ještě výraznější, neboť se zde, na rozdíl od izotermického kalorimetru, směs tak intenzivně nedohřívá na 25 °C. Dalším faktorem, který se patrně také podílí na rychlosti tuhnutí AAS v přítomnosti odprašků, je charakter volného CaO , který je vzhledem k relativně vysokým teplotám (nad 1000 °C), například na rozdíl od popílků z fluidního spalování, pálen středně až tvrdě, a proto nereaguje tak prudce.

Vrátíme-li se ale ještě ke křivkám vývoje tepelného toku, zřídíme, že po již komentovaném endotermickém píku následují u past s odprašky těsně za sebou další dva píky, resp. pík s ramínkem pro pasty s dávkami odprašků vyššími než 25 %. Nejpravděpodobnějším vysvětlením je, že se na prvním z těchto píků podílí zejména hydratace volného oxidu vápenatého přítomného v odprašcích, zatímco druhý charakterizuje tvorbu primárního CSH gelu. Je evidentní, že tyto píky nabývají na intenzitě s rostoucím množstvím odprašků, což by bylo možné vysvětlit narůstajícím obsahem volného CaO v pastě, a ve výsledku tedy i zvýšenou tvorbu primárního CSH gelu. Rostoucí dávka odprašků vede k tomu, že se doba mezi oběma procesy zkracuje, až se oba píky vzájemně překrývají.



Obr. 42. Vliv částečné až úplné náhrady strusky cementářskými odpraškami na tepelný tok v průběhu hydratace AAS (vpravo detail prvních 30 minut) při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O a teplotě 20 °C



Obr. 43. Vliv částečné až úplné náhrady strusky cementářskými odpraškami na celkové uvolněné teplo v průběhu hydratace AAS při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O a teplotě 20 °C

S rostoucím obsahem odprašků se zvyšující intenzita druhého píku má za následek rychlé překonání ztráty celkově uvolněného tepla zapříčiněné prvním endotermickým píkem (*Obr. 43*). Rostoucí dávka odprašků také výrazně zkracuje indukční periodu a velmi výrazně zesiluje třetí hydratační pík, což dále zvyšuje celkově uvolněné teplo. Otázkou však zůstává, jaké procesy se na třetím a zdaleka nejvýraznějším z pozorovaných píků podílejí. Jedním z nich patrně bude tvorba sekundárního CSH gelu, nicméně je otázkou, zda a v jaké míře k ní dochází s tím, jak klesá obsah strusky ve směsi. Za povšimnutí stojí také to, že období trvání těchto píků časově přibližně spadá do oblasti největší autogenní expanze odpovídajících past (kap. 5.3.5), třebaže kalorimetrické křivky byly měřeny při 20 °C, zatímco objemové změny v autogenních podmínkách při 25 °C. Na základě toho tedy lze očekávat, že současně dochází ke tvorbě expanzivních produktů, a to právě v době odpovídající tomuto třetímu píku. Jenže jaké fáze přicházejí v úvahu? V AAS obecně nedochází ke tvorbě portlanditu [17], avšak vzhledem ke značnému obsahu volného CaO ji vyloučit nelze. V podobném duchu lze hovořit také o ettringitu a dalších síranových fázích, jež u AAS rovněž nebývají pozorovány vůbec, nebo jen v malém množství. Zde by však vedle zastoupení síranových iontů záleželo také na obsahu iontů hlinitanových, jejichž zdrojem dle přílohy č. 2 odprašky nejsou vůbec, nebo jen ve velmi malé míře, avšak do roztoku se mohou uvolňovat při rozpouštění strusky.

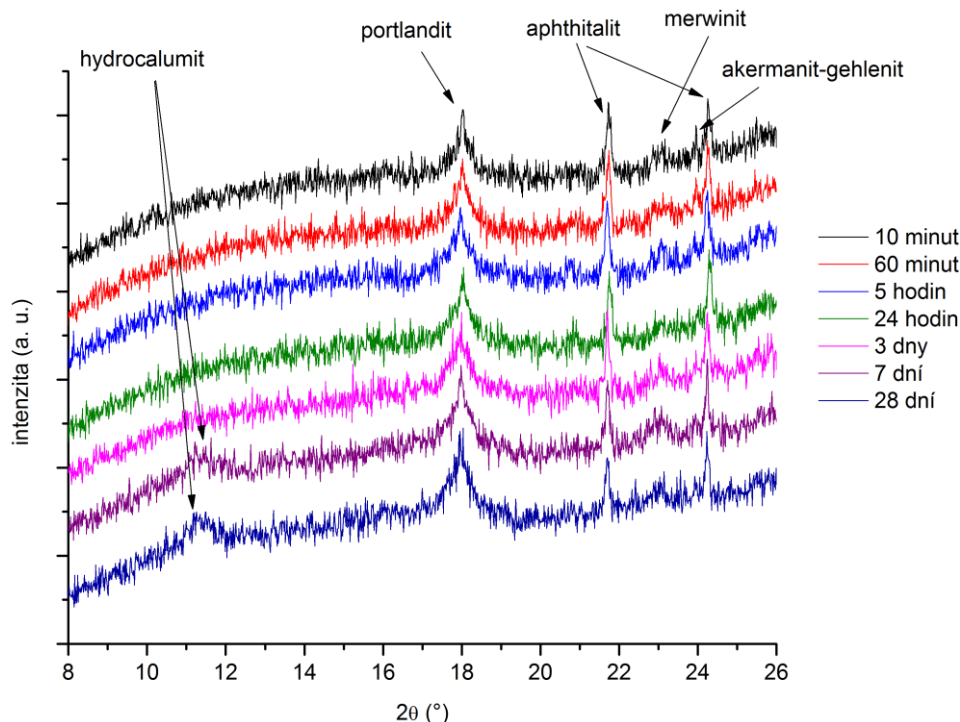
Právě za účelem objasnění těchto spekulací bylo fázové složení vybrané pasty (s 50% náhradou strusky odprašky) zkoumáno metodou XRD, a to prakticky od zamíchání po stáří 28 dní, jak je patrné z následující kapitoly.

5.3.7 Rentgenová difrakce

Jak již bylo řečeno, více světla do hydratačních procesů AASCBPD a potažmo jejich expanzivních projevů měla vnést metoda XRD, a to konkrétně u pasty s 50% náhradou strusky odprašky. Aby mohly být jednotlivé píky získaných spekter v různých časech vzájemně porovnány, byly ze získaných spekter vybrány za všechny pouze určité oblasti (*Obr. 44 a Obr. 45*), v nichž lze pozorovat vše důležité, co bylo ve spektrech pozorováno. Kromě fází přítomných ve výchozích surovinách, ať už jde o kalcit, merwinít a akermanit-gehlenit ve strusce či chlorid draselný, β -dikalciumsilikát, volný CaO a stopy křemene (není ve spektrech vyznačen) v odprašcích, byly v připravené pastě nalezeny také další fáze jako portlandit, aphtitalit, hydrocalumit a chlorid sodný.

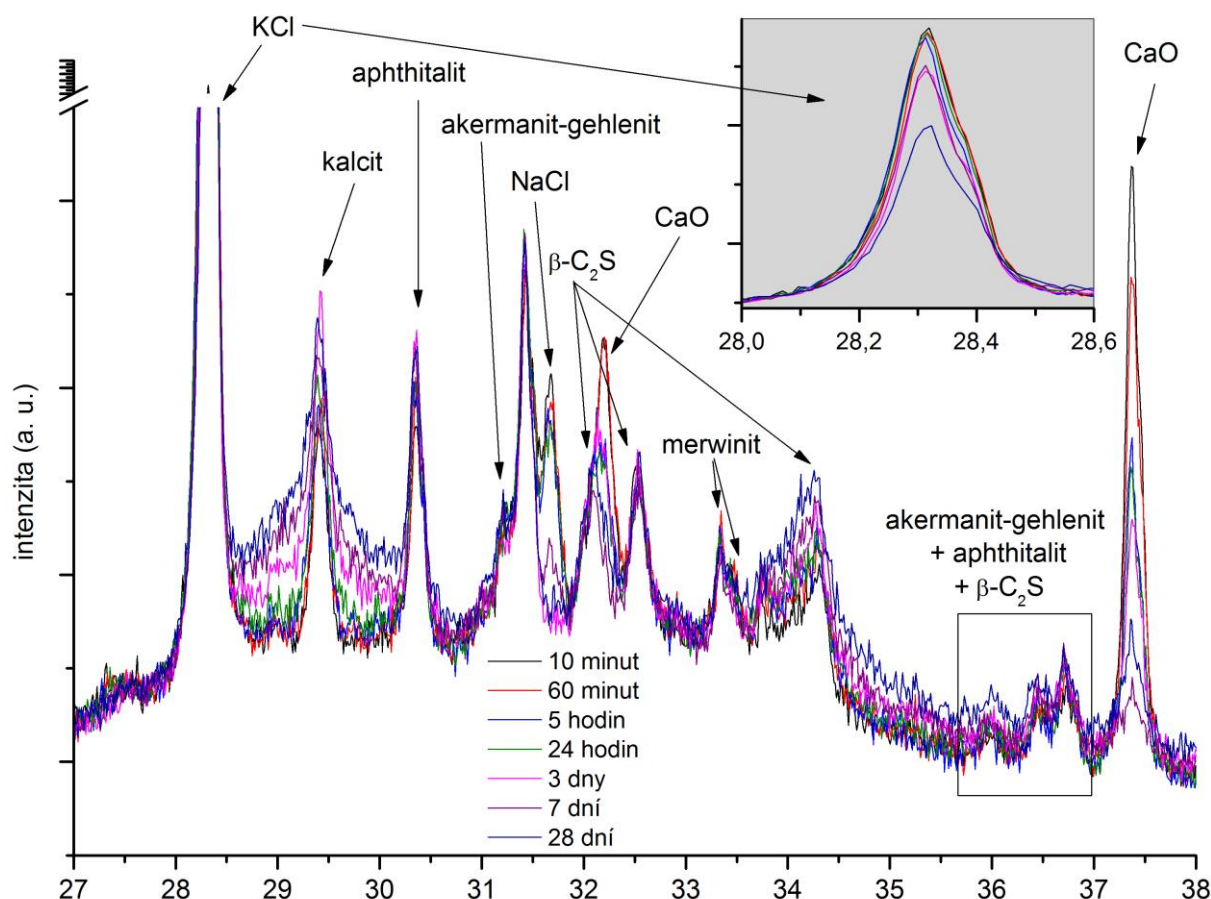
Z fází s expanzivním potenciálem má zajímavý vývoj v čase hydrocalumit, který nebyl během prvních dní detekován, ale jeho přítomnost je zřejmá po 7 i 28 dnech. Hydrocalumit se řadí mezi AFm fáze, ovšem na rozdíl od monosulfoaluminátu je zde síranová skupina nahrazena jinými aniontovými skupinami, například Cl^- , OH^- nebo CO_3^{2-} , a také Al^{3+} mohou být nahrazeny jinými trojmocnými kationty jako Fe^{3+} nebo Cr^{3+} [132]. Důvodem, proč nebyla detekována AFt fáze, je patrně vysoké pH, při němž byly AFm fáze shledány stabilnějšími než AFt fáze, a svou roli zde hraje také koncentrace vápenatých iontů v systému [133]. U této fáze lze v literatuře nalézt rozpor v tom, zda může mít [134] či nemá [127] expanzivní účinky. Tak či tak se, alespoň dle prezentovaných výsledků, hydrocalumit objevuje až mezi třetím a sedmým dnem hydratace, což komplikuje případné vysvětlení objemové expanze pozorované během přibližně prvních 48 hodin tvorbou pouze této fáze. Otázkou však je, zda se v dřívějších stádiích netvoří, nebo je pouze jeho obsah pod limity detekce. Vzhledem k tomu, že odpovídající pík je poměrně široký, může hrát roli také vyvinutost jeho krystalů, ovšem šířku píku mohou způsobovat také jemu podobné strukturní analogy se zastoupením uhličitánových

či hydroxidových aniontů skupiny namísto aniontů chloridových. Pro to, že k jeho tvorbě dochází dříve než mezi třetím a sedmým dnem hovoří úbytek KCl a NaCl, což jsou jediné detekované fáze obsahující chlor. Právě spotřebovávání těchto dvou fází by mohlo být spojeno s tvorbou hydrocalumitu. Zastoupení chloridu sodného se prudce snižuje v období mezi 24. a 72. hodinou hydratace a obdobně to platí také pro KCl.



Obr. 44. Porovnání vybrané části XRD spekter ($8\text{--}26^\circ 2\theta$) pasty s 50% náhradou strusky odprašky v čase při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

Na rozdíl od hydrocalumitu obecně není pochyb o expanzivních účincích portlanditu, ovšem jeho zastoupení se v AASCBPD s časem pastě prakticky neměnilo, a to ani navzdory tomu, že prakticky již od smíchání ubývalo volného CaO. Tento oxid se patrně reakcemi s vodou a křemičitanovými ionty v roztoku spotřebovával na tvorbu CSH fáze, která sice nemá krystalický charakter, ale její nárůst by jednak byl logickým vyústěním hydratačních reakcí při alkalické aktivaci a jednak jej přímo v rentgenogramu dokládá zvýšené pozadí v rozmezí přibližně $28,5\text{--}30,5^\circ 2\theta$ a $33,5\text{--}35,5^\circ 2\theta$, tedy v okolí píků odpovídajících kalcitu, respektive dikalciumsilikátu. Zejména v prvním zmiňovaném intervalu bývají píky CSH, resp. C(N,K)ASH fází identifikovány [135; 136]. Zdá se tedy, že se na tvorbě CSH fáze při částečné náhradě strusky odprašky podílí zejména vápenaté ionty vznikající rozpouštěním CaO obsaženého v odprašcích a křemičitanové ionty ve vodním skle. Oba tyto typy iontů se mohou uvolňovat také z rozpouštějící se skelné fáze, ke které současně alespoň do určité míry také dochází. Potenciálním zdrojem vápenatých iontů by mohl také být patrně během prvních minut vzniklý portlandit, ovšem lze se domnívat, že k jeho spotřebovávání patrně začne docházet až po vyčerpání volného CaO. Tak daleko však dostupné výsledky nesahají. Poslední možností by pak bylo, že se stejnou rychlostí portlandit vytváří i spotřebovává, a proto je během hydratace ve studované pastě zastoupen stále ve stejné míře.

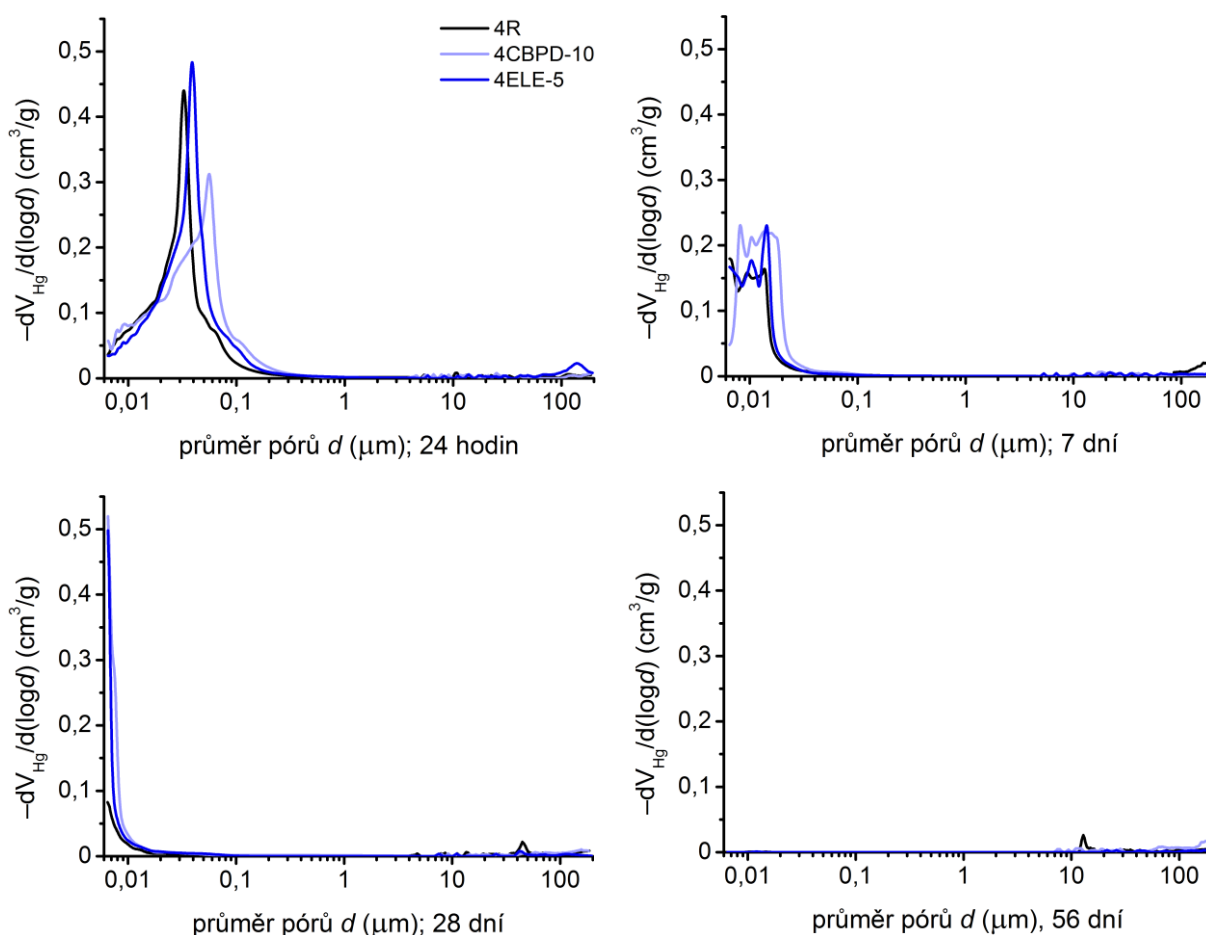


Obr. 45. Porovnání vybrané části XRD spekter ($27-38^{\circ}2\theta$) pasty s 50% náhradou strusky odprašky v čase při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

Během hydratace AASCBPD podle očekávání nedocházelo ke změnám v zastoupení krystalických fází strusky, merwinitu a akermanitu-gehlenitu. Neměnil se ani obsah dicalciumpilikátu vneseného do systému odprašky, neboť se obecně jedná o pomalu hydratující fázi. Krom toho uvádí negativní vliv alkalického aktivátoru (NaOH) na hydrataci kalciumsilikátových slínkových fází například Palomo [137], což také patrně přispívá k tomu, že se zastoupení β -dicalciumpilikátu ve zkoumaném časovém období neměnilo. Ke změnám nedocházelo ani v obsahu aphtthitalitu, který patrně vznikl z draselných a síranových iontů přítomných v odprašcích a sodných iontů z vodního skla. Množství této fáze je s největší pravděpodobností řízeno množstvím síranových iontů, které jsou ve srovnání s ionty zmiňovaných alkalických kovů v nedostatku. Ať už v průběhu samovysychání, nebo v důsledku zastavování hydratace izopropylalkoholem se tedy draselné a sodné ionty při tvorbě pevných fází rozdělují mezi své chloridy a aphtthitalit.

5.3.8 Rtuťová intruzní porozimetrie

Závěrečnou sadu výsledků z této kapitoly představují intruzní křivky ze rtuťového porozimetru. Zde byl vyšetřován vliv 10% náhrady strusky CBPD a 5% náhrady popílku z fluidního spalování ELE (*Obr. 46*). U všech tří grafů je na první pohled patrná vzájemná podobnost, a tak lze říci, že při daných náhradách ani odprašky ani fluidní popílek významně pórovou strukturu AAS past neovlivňují. Po 24 hodinách dochází ve všech případech k nejvýraznější intruzi rtuti do vzorku při tlaku odpovídajícímu průměru pórů mezi 100 až 10 nm s maximem okolo 40 nm. S postupujícím časem a tím i déle probíhající hydratací past dochází k výraznému zjemnění pórové struktury, kdy všechny zatvrdlé pasty po sedmi a 28 dnech obsahují propojenou síť pórů s velikostí pod 30, resp. 20 nm. V případě ještě delšího ošetřování, po 56 dnech, je již zjemnění pórové struktury takové, že se průměr pórů dostává mimo mez detekce, nepočítáme-li malé intruze rtuti v oblasti odpovídající makrodefektům či nerovnostem na povrchu připravených vzorků.

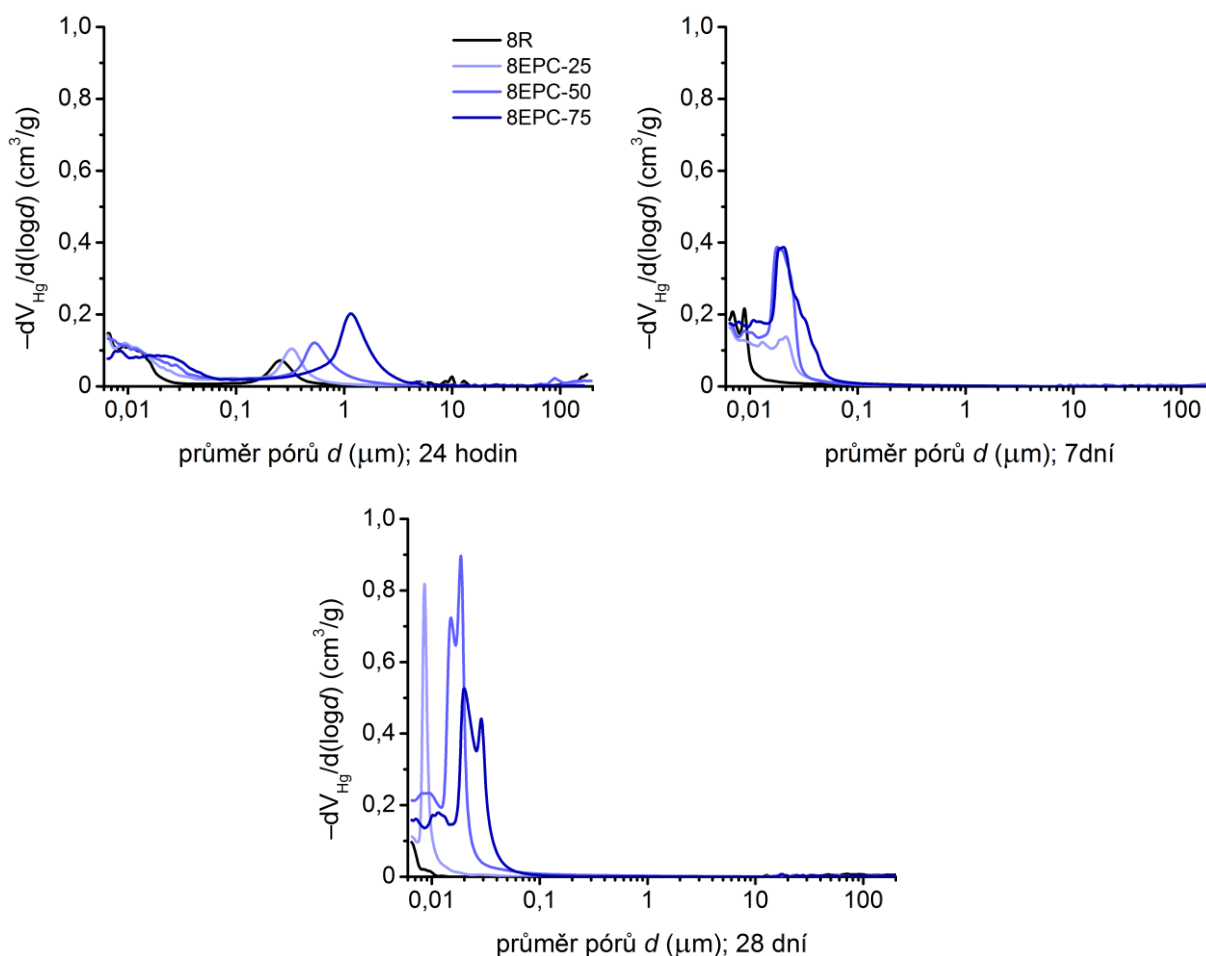


Obr. 46. Vliv cementářských odprašků a popílku z fluidního spalování v čase na MIP křivky AAS ošetřované ve vodě

Intruzní křivky byly měřeny také pro částečnou náhradu strusky (25, 50 a 75 %) popílkem z klasického způsobu spalování (*Obr. 47*), tentokrát při množství vodního skla odpovídajícího 8 % Na₂O. V případě všech měřených past byl základní charakter křivek stejný, kdy se na nich vyskytovaly dva píky komentované již v kap. 5.2.6. S rostoucí

náhradou strusky popílkem se však tyto píky objevují dříve (při nižších tlacích) ve srovnání s referenční pastou, a zároveň nabývají na intenzitě.

Na základně uvedených informací tedy lze usuzovat, že, alespoň co se oblasti rozsahu měřitelnosti přístroje týče, dochází s rostoucím zastoupením popílku na úkor strusky k hrubnutí sítě propojených pórů a pravděpodobně i k vyšší celkové porozitě. Právě to by mohl být jeden z důvodů, proč bylo smrštění AAS přítomností vyšších dávek popílků tolik snižováno a hmotnostní úbytky tolik zvyšovány. Koneckonců tím lze vysvětlit také pokles tlakových pevností. Zvýšení celkové porozity byl u past s vyšší dávkou popílku na úkor strusky pozorován prostřednictvím MIP v práci [93]. Poréznější matrice AASFA v přítomnosti většího množství popílku byla pozorována také dalšími instrumentálními metodami, např. prostřednictvím SEM [93] nebo rentgenové mikrotomografie [128].



Obr. 47. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popílkem na MIP křivky AAS past v čase při ošetřování ve vodě

5.3.9 Shrnutí

Chování systémů na bázi AAS s částečnou náhradou popílky či cementářskými odprašky bylo studováno při dávkách vodního skla odpovídající ve většině případů 4 % Na_2O a v některých případech i 8 % Na_2O . Již během prvotních experimentů byly z dalšího zkoušení vyloučeny popílky z fluidního spalování, neboť ty prudce urychlovaly tuhnutí a nepříznivě ovlivňovaly i řadu dalších parametrů. Pozornost tedy byla věnována popílku z klasického způsobu spalování a by-passovým cementářským odpraškům.

Částečná náhrada strusky klasickým vysokoteplotním úletovým popínkem sice vedla ke zhoršování zpracovatelnosti a poklesu tlakových pevností jak při 4, tak při 8 % Na_2O , ovšem na druhou stranu se s rostoucí dávkou popílku snižovalo také smrštění vysycháním. Hlavní příčinou tohoto jevu se zdá být hrubší porozita a vyšší celková porozita zapříčiněná obecně nižší ochotou popílku k alkalické aktivaci ve srovnání se struskou. Tomu, že u směsí s popínkem vzniká méně pojivové fáze, napovídají i křivky hmotnostních úbytků při vysychání a kalorimetrické křivky. Výsledky tedy nasvědčují tomu, že se popílek v těchto směsích chová do značné míry jako plnivo či mikrokamenivo, což patrně také napomáhá snižování smrštění.

Na rozdíl od popílků z klasického spalování jsou cementářské odprašky velmi rozpustnou a reaktivní surovinou a i díky tomu hrají v systému AAS zcela odlišnou roli než popílek. Z praktického hlediska může být výhodné jimi strusku nahradit maximálně z 10–30 %, neboť za tímto intervalem dochází k příliš rychlému tuhnutí, dramatickému poklesu tlakových pevností a příliš intenzivní objemové expanzi. Poslední jmenovaný jev předurčuje odprašky k tomu, že by mohly být v systému AAS použity jako expanzivní přísada. Svůj potenciál v tomto směru vyčerpají v závislosti na dávce převážně během prvních 24–48 hodin, a tak ani není divu, že se jejich expanzivní účinek nepodepsal na snížení smrštění vysycháním, jež bylo měřeno až od čtvrtého dne hydratace. Takto měřené smrštění vysycháním naopak spíše zvyšují, zvláště pak při vyšší dávce vodního skla (8 % Na_2O), kdy může během prvních dnů vodního uložení dojít k výrazné objemové expanzi a s tím spojeného vzniku trhlin. Navzdory vysokému obsahu volného CaO tuhnutí AAS neurychlují tak výrazně, jak by se na první pohled dalo očekávat, a i proto s nimi bylo dále pracováno při vývoji betonů na bázi AAS.

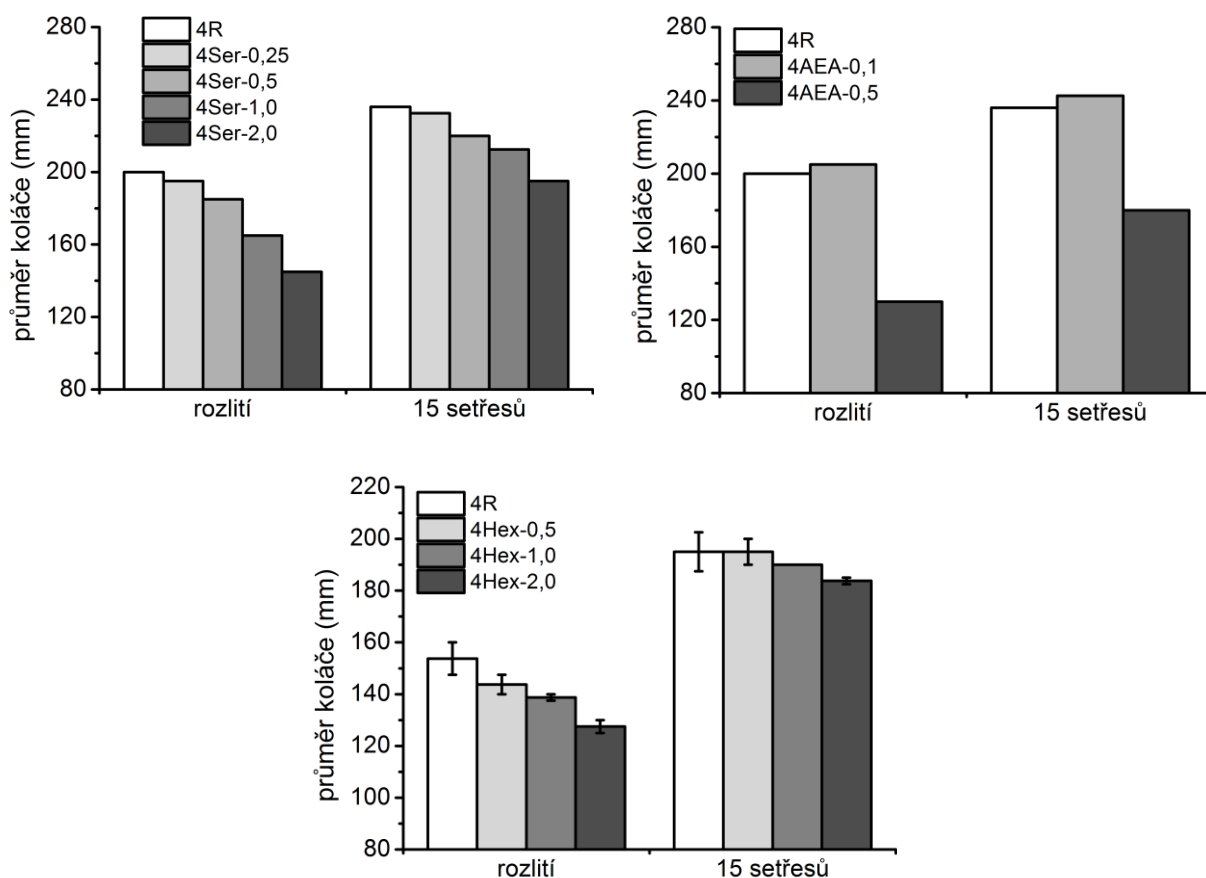
Konkrétní roli odprašků při hydratačních reakcích AAS by snahou objasnit pomocí izotermické kalorimetrie a rentgenové difrakce. Získané výsledky se zdají být velmi zajímavé a do určité míry světlo do této problematiky vnesly, nicméně stále zůstává řada nezodpovězených otázek, zejména pak co se pozorované objemové expanze týče. Nejpravděpodobnějším důvodem objemové expanze se jeví být postupem času vznikající hydrocalumit, avšak i tato teorie má určité trhliny. Podrobnější výzkum ohledně role odprašků a jejich jednotlivých složek v AAS je jedním z cílů projektu MSCA-RISE-GeoDust, který je však na samém počátku řešení.

5.4 Vliv organických přísad na vlastnosti AAS

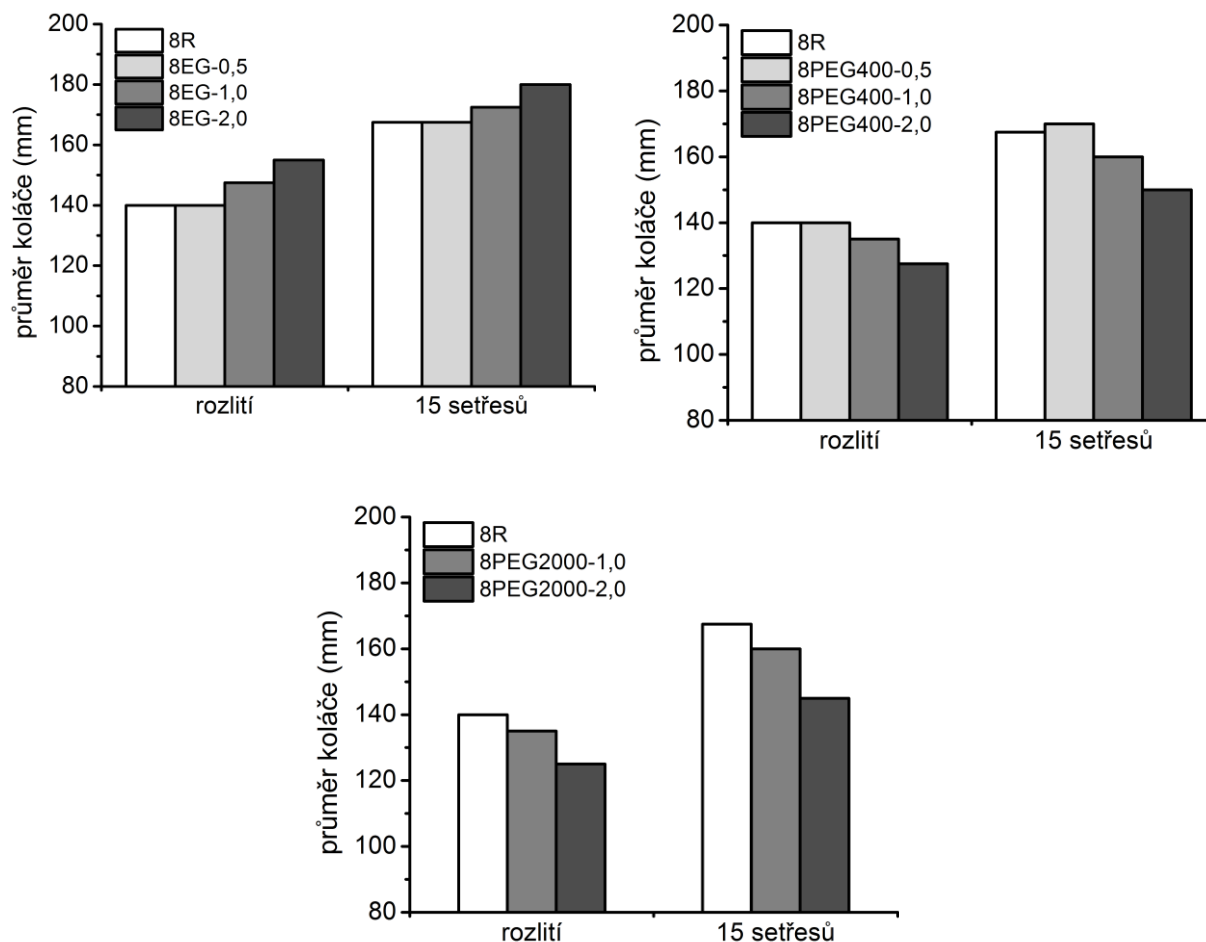
Posledním z důkladněji studovaných faktorů ovlivňujících nejen smrštění AAS, ale i celou řadu dalších vlastností, je přítomnost organických přísad, jejich dávka i struktura. V počátečním stádiu byl výzkum omezen na komerčně dostupné přísady omezující smrštění pro běžné betony, nicméně vzhledem k dosaženým výsledkům nebylo možné odolat zkoušení čistých chemikálií, zejména pak jejich vlivu na kalorimetrické výstupy AAS. Zároveň byla na těchto výsledcích založena řada dalších bakalářských i diplomových prací, ale především byl také podán aktuálně řešený projekt GAČR (GA17-03670S), neboť se jedná o velmi širokou a perspektivní oblast, která k hlubšímu prozkoumání přímo vybízí.

5.4.1 Zpracovatelnost

Stejně jako v kapitolách předcházejících, i v této kapitole je jako první ze studovaných parametrů uvedena zpracovatelnost AAS malt, tentokrát tedy v závislosti na množství a dávce přísady. Jak naznačují *Obr. 48* a *Obr. 49*, více méně všechny přísady zpracovatelnost zhoršovaly, a to jak při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O (Chryso Serenis, Chryso AirA a hexylenglykol), tak i při dávce 8 % Na_2O (PEG400 a PEG2000). Zlepšení zpracovatelnosti bylo pozorováno pouze u ethylenglykolu a později u betonů u přísady Stachement. Právě u etylenglykolů byla pozorována určitá závislost zpracovatelnosti na molekulové hmotnosti těchto chemikálií, kdy s rostoucí molekulovou hmotností v rámci studovaných hodnot byl jejich vliv na zpracovatelnost stále více nepříznivý.



Obr. 48. Vliv přísad Chryso Serenis, Chryso AirA a hexylenglykolu na zpracovatelnost AAS malt (4 % Na_2O)



Obr. 49. Vliv EG, PEG400 a PEG2000 na zpracovatelnost AAS malt (8 % Na₂O)

To, že některé organické přísady zpracovatelnost AAS příliš neovlivňují, a to dokonce i přísady ke zlepšování zpracovatelnosti přímo určené, superplastifikátory, je již z dřívějších let poměrně známá věc [15]. Palacios a Puertas [98] jako jeden z možných důvodů uvádějí chemickou degradaci některých superplastifikátorů. Kashani a kol. [138] uvádějí jiné vysvětlení, a to přemostřování více částic současně jednou molekulou superplastifikátoru a vůbec vyzdvihují důležitost struktury molekuly v těchto ohledech. Právě oním přemostřováním částic strusky jednou molekulou přísady by se dalo zdůvodnit již zmiňované zhoršování zpracovatelnosti s rostoucí molekulovou hmotností ethylenglykolů, ovšem zpracovatelnost zhoršovaly i některé nízkomolekulární dioly, např. hexylenglykol, takže vliv bude vliv struktury složitější.

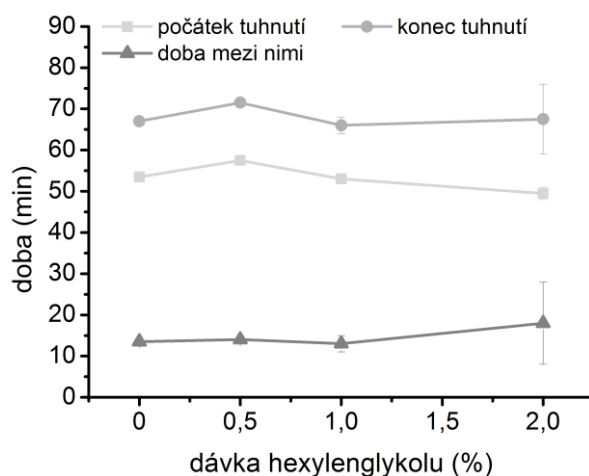
Prezentovaným výsledkům navzdory bylo v literatuře za přítomnosti některých přísad zaznamenáno i zlepšení zpracovatelnosti, jako například u přísady pro redukci smrštění založenou na PPG. Výsledky zde však rovněž nehovoří zcela jednoznačně, neboť zlepšení zpracovatelnosti bylo pozorováno například při 5 % Na₂O, ale zároveň u 4 % Na₂O v téže práci [98] došlo spíše k jejímu zhoršení. Při této dávce aktivátoru však patrně stejná přísada zpracovatelnost zvýšila v práci [60]. Pozitivní vliv na zpracovatelnost vodním sklem aktivované strusky byl pozorován také u přísady provzdušňovací [101]. V rámci této disertační práce však většina studovaných přísad, provzdušňovací přísadu nevyjímaje, zpracovatelnost spíše zhoršovala. Svou roli v tom snad může hrát křemičitý modul aktivátoru

(vodního skla), který je zde přibližně roven dvěma, zatímco v citovaných pracích 1–1,2. Pro tento argument hovoří fakt, že zlepšování zpracovatelnosti přísadami bylo ve větší míře pozorováno u aktivace NaOH [98], tedy v podstatě u malt s nulovým křemičitým modulem.

5.4.2 Doba tuhnutí

Ze všech jmenovaných organických přísad byl vliv na dobu tuhnutí AAS zkoušen pouze u hexylenglykolu, což je hlavní účinná složka komerční přísady pro redukci smrštění Chryso Serenis. Z výsledků na Obr. 50 je patrné, že hexylenglykol počátek i konec tuhnutí AAS ovlivňuje jen minimálně, poněvadž se jednotlivé výsledky napříč použitými dávkami (0–2 %) liší pouze v jednotkách minut.

Vliv přísad na dobu tuhnutí AAS, podobně jako na další vlastnosti, výrazně závisí na dávce aktivátoru a také jeho křemičitém modulu, ale samozřejmě i na struktuře molekul použitých přísad. Dokládají to například výsledky práce [87], kde byla protismršťovací přísada na bázi PPG nejúčinnější pro křemičitý modul aktivátoru rovný 1,00 a dávku odpovídající 5,4 % Na₂O (doba do objevení počátku i konce tuhnutí prodloužena o cca 50 %), zatímco přísada pro zpomalení tuhnutí a současné zlepšení zpracovatelnosti byla nejúčinnější při křemičitém modulu 0,75 a dávce aktivátoru odpovídající taktéž 5,4 % Na₂O (počátek i konec tuhnutí oddáleny o cca 70 %). Zvýšení dávky aktivátoru na 8,1 % Na₂O pak vedlo v obou případech k prudkému poklesu účinnosti přísad, zvláště pak u vyššího křemičitého modulu, kdy tuhnutí takřka neovlivňovaly.



Obr. 50. Vliv dávky hexylenglykolu na počátek a konec tuhnutí AAS pasty s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na₂O

K podobným výsledkům dospěly také Palacios a Puertas [98], kde při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na₂O přísada na bázi PPG počátek tuhnutí oddalovala o 30 %, zatímco při dávce vodního skla odpovídající 5 % již počátek tuhnutí o 20 % urychlovala. Ve stejné práci lze také dohledat vliv různých typů superplastifikátorů na tuhnutí AAS. Takřka všechny zkoušené typy, tedy melaminový, naftalenový a dva polykarboxylátové naopak urychlovaly tuhnutí AAS při nižší dávce vodního skla, zatímco u vyšší dávky bylo zvláště v některých případech zaznamenáno až několikanásobné prodloužení doby do objevení počátku i konce tuhnutí. Superplastifikátor na bázi vinylových kopolymerů poněkud vybočoval z řady, poněvadž při nižších dávkách vodního skla výrazně oddalovat objevení počátku i konce tuhnutí, zatímco při vyšší dávce vodního skla urychlil počátek tuhnutí ze všech přísad nejvíce,

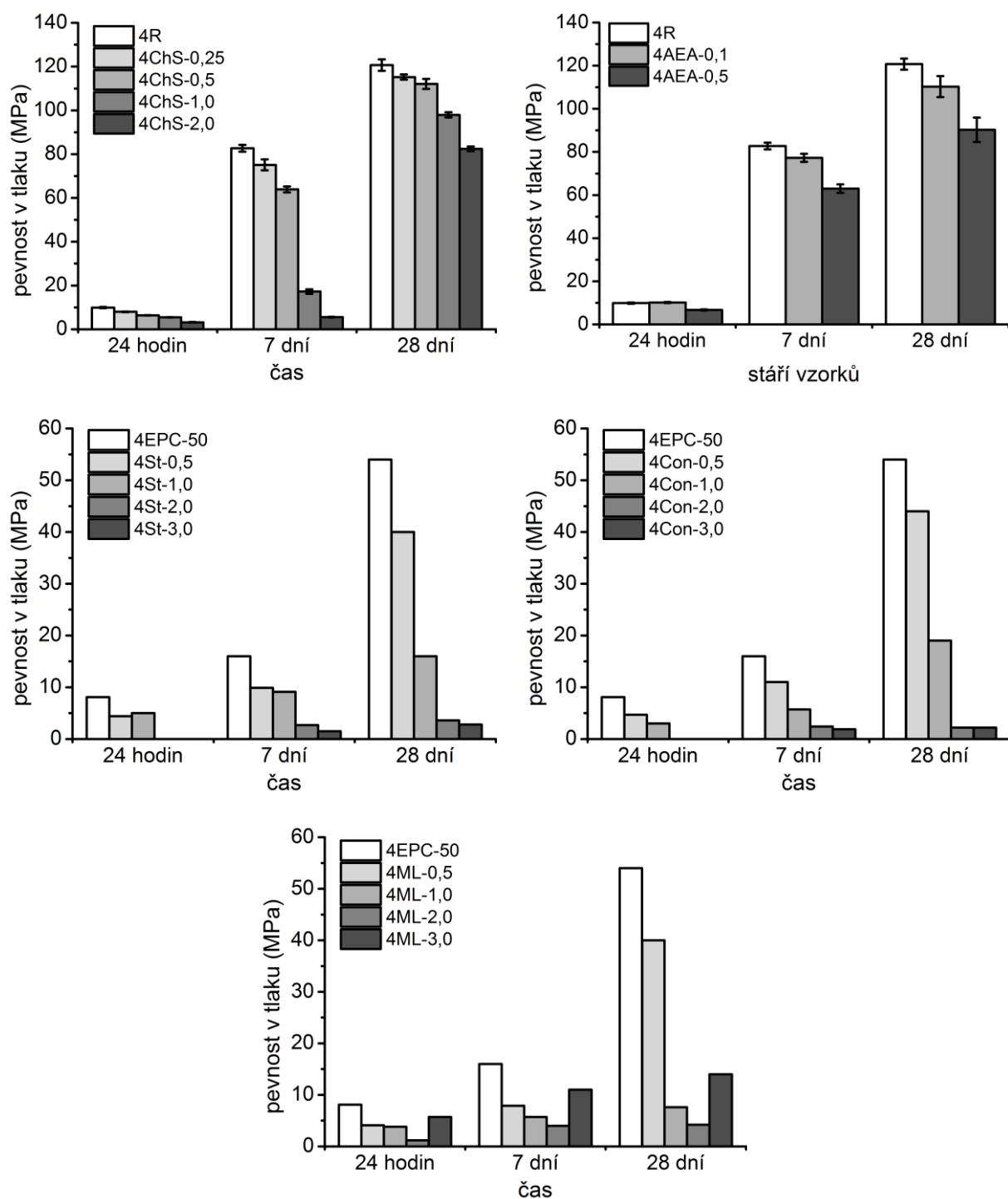
ale současně nejvíce oddálil dobu do objevení konce tuhnutí. Uváděné výsledky pouze potvrzují, že vliv organických přísad na tuhnutí AAS je výsledkem působení řady faktorů od struktury molekul přísady po složení celého systému, například dávku aktivátoru nebo jeho křemičitý modul.

5.4.3 Pevnost v tlaku

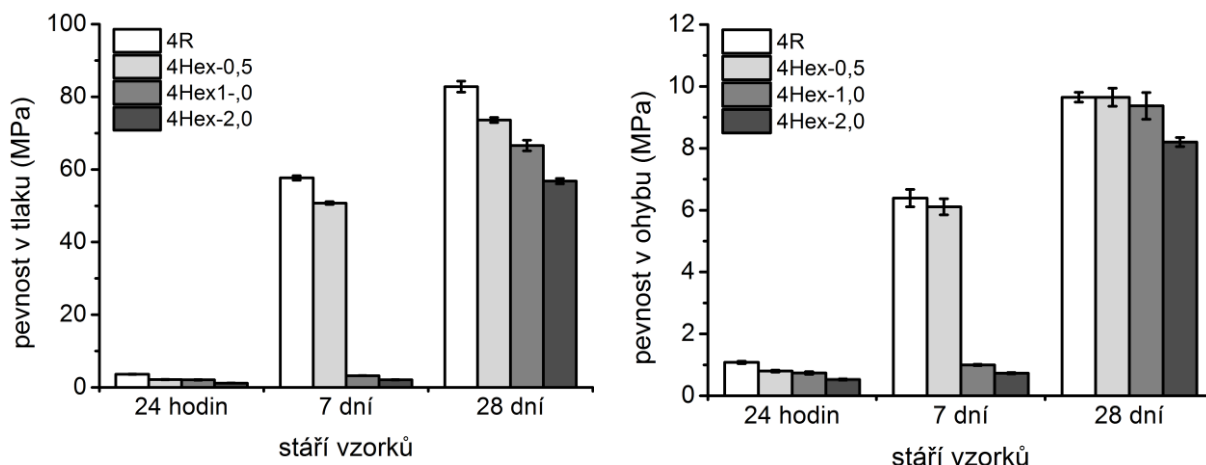
V rámci této kapitoly byl nejprve studován vliv komerčně dostupných přísad na tlakové pevnosti malt na bázi AAS. Důležitou informací je, že dávka vodního skla u těchto přísad odpovídala 4 % Na_2O ve vztahu k pojivu. Do systému, kde byla jako pojivo použita pouze struska, byla přidávána přísada Chryso Serenis a Chryso AirA, ovšem obdobné experimenty byly provedeny také s maltami, v nichž bylo 50 % strusky nahrazeno popílkem. V tomto případě byly použity přísady Stachement AC600, Sika Control a MaterLife SRA 815 (*Obr. 51*). Dodejme, že ve druhém komentovaném případě bylo připraveno pouze malé množství zkušebních vzorků pro orientační stanovení, a proto nebylo možné vyjádřit nejistotu měření chybovými úsečkami. Šlo spíše o bleskový průzkum toho, jestli budou mít všechny přísady ve větším množství podobně nepříznivý vliv na vývoj tlakových pevností jako první z použitých přísad (Chryso Serenis).

Na základě obou níže uvedených obrázků lze uzavřít, že přítomnost všech použitých komerčně dostupných přísad velmi nepříznivě ovlivňovala vývoj tlakových pevností zkoušených malt, zejména pak v dávkách nad 0,5 %. Při takových dávkách byly hodnoty tlakových pevností u směsí s popílkem mizerné, a to i po 28 dnech vodního uložení. Poněkud odlišný vývoj byl pozorován u malt bez popílku. Zde totiž došlo u malt s 1 a 2 % přísady ke zdaleka největšímu nárůstu tlakových pevností mezi 7. a 28. dnem hydratace ze všech zkoušených směsí, čímž byla většina počátečního manka v pevnostech smazána. Konkrétně pevnosti malt s 1 a 2 % Chryso Serenis dosahovaly po sedmi dnech pouhých 20, resp. 6 % z pevnosti reference, ale po 28 dnech to již bylo kolem 80, resp. 70 %. Očividně však stále platilo, že s rostoucí dávkou přísady pevnost v tlaku AAS malt postupně klesá. Jakkoli obvykle nejsou z praktického hlediska nízké počáteční pevnosti vítané, jejich výrazný nárůst po více než sedmi dnech je velmi zajímavý z hlediska vědeckého. Na základě těchto výsledků tedy následovala měření na izotermickém kalorimetru a použití dalších instrumentálních metod za účelem studovat hydrataci AAS v přítomnosti organických přísad.

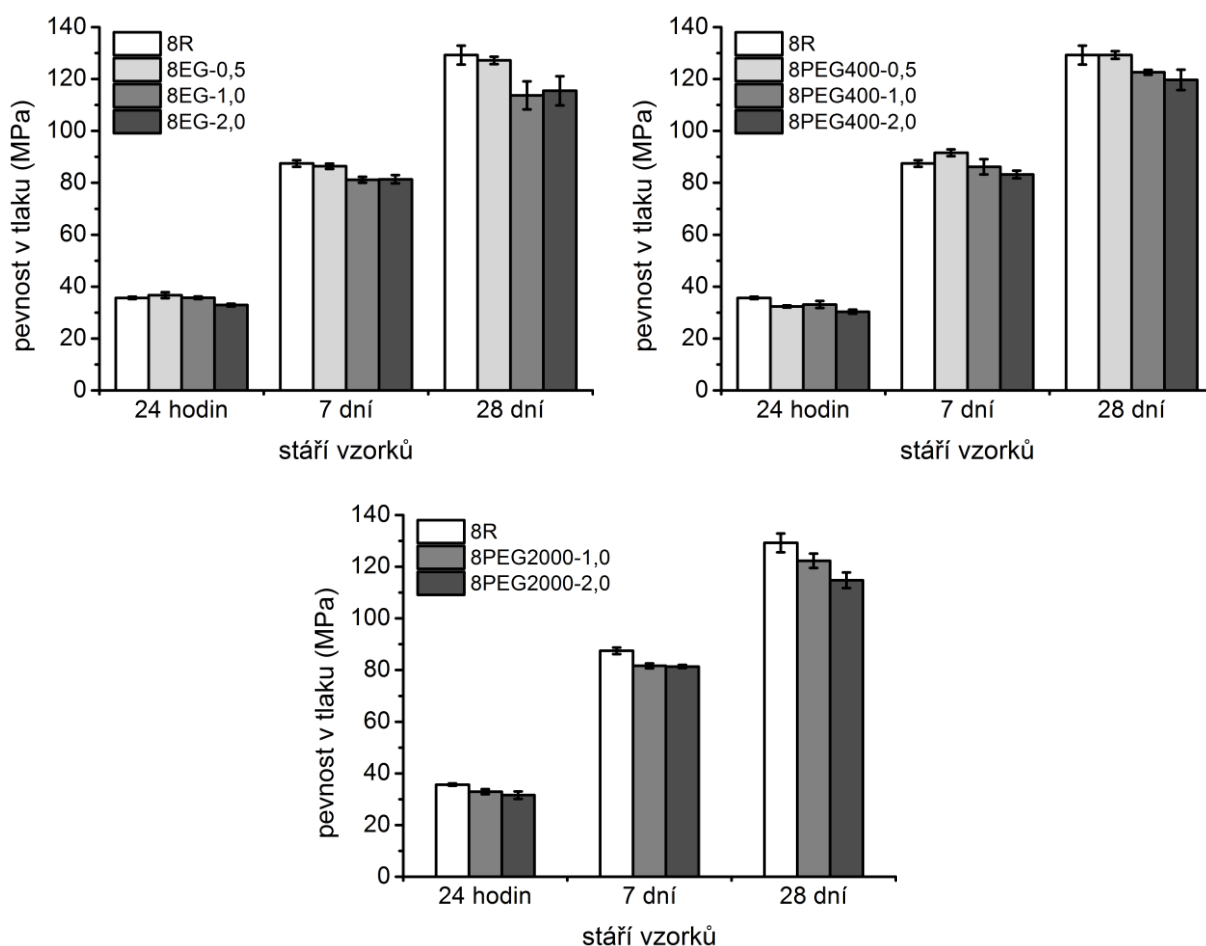
Uváděný vývoj tlakových pevností AAS malt s komerčními přísadami byl měřen při uložení ve vodě. Později byly ještě pro srovnání zkoušeny pevnosti AAS malt s hexylenglykolem v autogenních podmínkách (*Obr. 52*). Je patrné, že trend vývoje pevností byl stejný jako při ošetřování ve vodě, kdy byl opět během prvních sedmi dnů pozorován obrovský retardační účinek přísady v dávkách 1 a 2 %, avšak mezi 7. a 28. dnem opět u těchto malt došlo ke zdaleka nejvyššímu nárůstu pevností. Zkoušeny byly také ohybové pevnosti, které vykázaly obdobný trend jako tlakové, nicméně po 28 dnech již dosahovaly i malty s vyššími dávkami hexylenglykolu obdobných hodnot jako reference. Důvodem by mohlo být poměrně výrazné snížení autogenního smrštění (kap. 5.4.5) a tím minimalizace vznikajících napětí v materiálu, ba dokonce tvorby trhlin.



Obr. 51. Vliv komerčně dostupných přísad na tlakové pevnosti AAS malt (ChS, AEA) a AASFA malt s hmotnostním poměrem struska/popílek = 50/50 (St, Con a ML) při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O ; vše ošetřováno ve vodě



Obr. 52. Vliv hexylenglykolu na pevnosti AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O v autogenních podmínkách



Obr. 53. Vliv PEG o různé molekulové hmotnosti na tlakové pevnosti AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 8 % Na_2O

Vrátíme-li se ale k tlakovým pevnostem AAS malt, vliv organických přísad byl zkoušen také při dávce vodního skla odpovídající 8 % Na_2O , konkrétně PEG o různé molekulové hmotnosti (EG, PEG400 a PEG2050). I tentokrát, až na malé výjimky, docházelo s rostoucím zastoupením těchto organických látek k postupnému poklesu tlakových pevností AAS malt

(Obr. 53), nicméně onen pokles nebyl zdaleka tak markantní jako u malt se 4 % Na_2O . Také trend ve vývoji pevností malt v čase s přísadou a bez ní byl stejný, neboť pevnosti všech malt narůstaly plynule již během prvních 24 hodin i sedmi dnů hydratace. Hodnoty pevností malt s 2 % přísady byly ve srovnání s referencí ve všech studovaných stářích nižší nanejvýš o 15 %. Výrazný vliv molekulové hmotnosti PEG na pevnost v tlaku zde pozorován nebyl. Rozdílné výsledky získané pro komerčně dostupné organické přísady a PEG mohou tkvět jednak v rozdílné struktuře těchto chemikálií, ale zcela jistě se do nich promítá vliv dávky aktivátoru. Právě dávka aktivátoru velmi výrazně ovlivňuje chování AAS v přítomnosti organických přísad, jak bylo potvrzeno v navazující bakalářské práci [139].

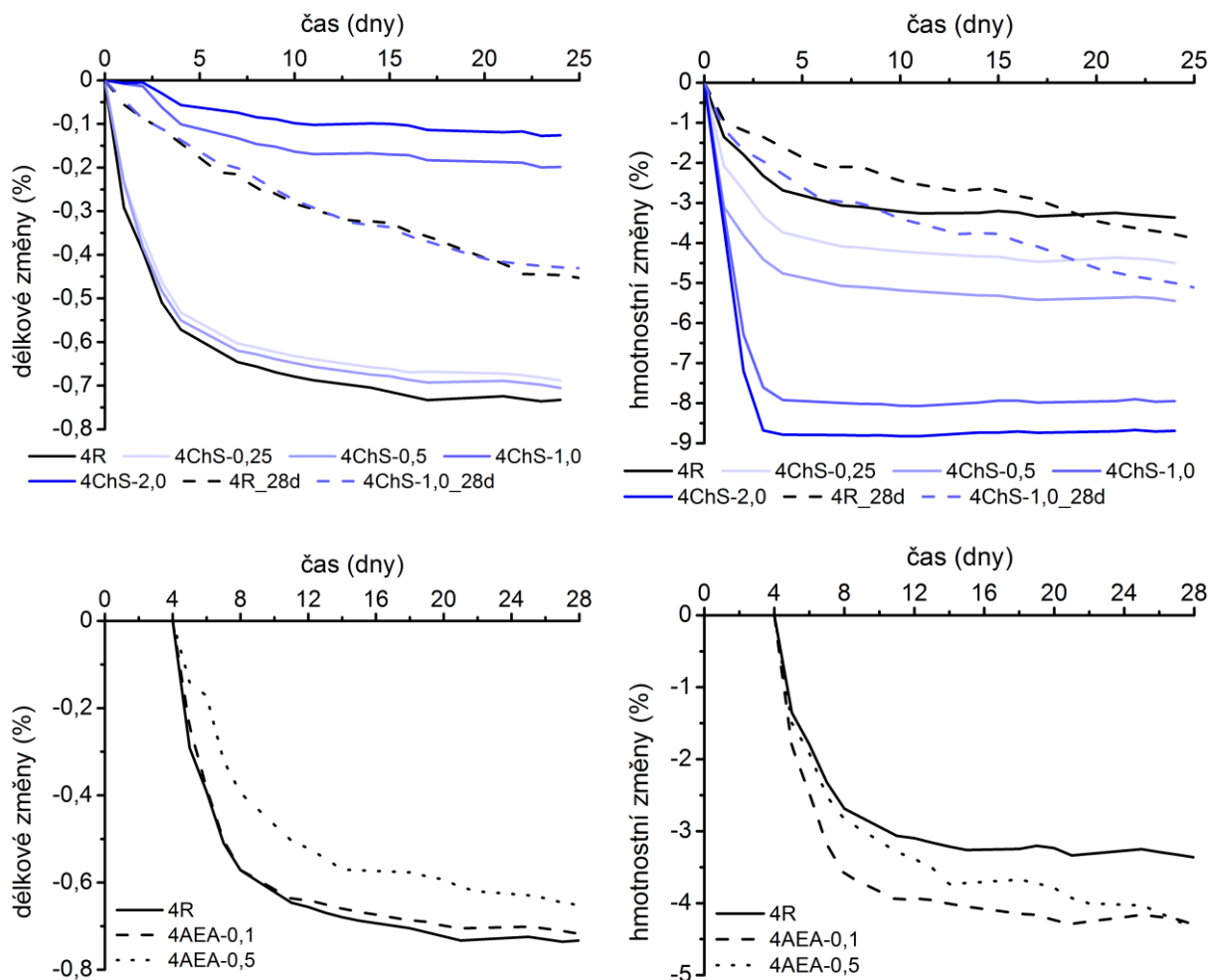
Závěrem této podkapitoly ještě porovnejme dosažené výsledky s těmi publikovanými v literatuře [60; 87; 88; 101]. Nejpoužívanější přísadou pro snižování smrštění je přísada na bázi PPG, jež se vyskytuje hned ve třech publikacích [60; 87; 88]. To, jestli se vždy jedná o stejnou přísadu, nebo o více přísad na stejné bázi, ale s nějak odlišným složením, není jasné, avšak stran vlivu na tlakové pevnosti AAS byly zaznamenány odlišné výsledky: Zatímco Palacios a Puertas [60] nezaznamenaly žádné změny v tlakových pevnostech s 1, ba ani 2 % této SRA v celém zkušebním intervalu (2–28 dní), u Bilima a kol. [87; 88] vedlo 1 % SRA k poklesu dvoudenních pevností v tlaku i o více než 60 %. K nejvýraznějším rozdílům vedlo ošetřování na suchém vzduchu (50% RH), ovšem k větším pevnostním ztrátám vedl také nárůst křemičitého modulu z 0,75 na 1 a nižší použitá dávka aktivátoru (5,4 % Na_2O vs. 8,1 % Na_2O). Právě při nižší uvedené dávce aktivátoru docházelo ke snižování pevností vlivem SRA i při ošetřování ve vlhku. Po sedmi a 28 dnech však již rozdíly v tlakových pevnostech patrné prakticky nebyly a stejně tak ihned po tepelném ošetření. Tento kolektiv autorů krom SRA zkoušel také superplastifikační přísadu; ta tlakové pevnosti ovlivňovala v podobném smyslu jako SRA, ovšem jejich pokles nebyl tak markantní (maximálně do 40 %). Také v práci [101] bylo zvláště v prvních dnech hydratace zaznamenáno snížení tlakových pevností betonů na bázi AAS o více než 50 % za použití plastifikačních přísad a přísady provzdušňovací, z nichž po 28 dnech dosahovala provzdušňovací přísada a přísada na bázi lignosulfonanu obdobných pevností jako reference, zatímco SP na bázi naftalenových polymerů pevnosti o zhruba 20 % nižší.

5.4.4 Smrštění a hmotnostní úbytky vlivem vysychání

Nejprve byl studován vliv komerčně dostupných organických přísad na vysoušecí smrštění AAS a odpovídající hmotnostní úbytky při 4 % Na_2O . Získané výsledky jsou si na první pohled velmi podobné pro všechny použité přísady, a to jak v případě samotné strusky v pojivu (Obr. 54), tak i v případě, že bylo pojivo tvořeno z 50 % struskou a z 50 % popílkem (Obr. 55). Ona podobnost spočívá v tom, že všechny přísady při malých dávkách smrštění příliš neovlivňují, ale další zvýšení jejich dávky, typicky z 0,5 na 1 %, najednou působí skokové snížení smrštění. Další navyšování dávky přísady však má na smrštění opět jen malý vliv, pokud tedy vůbec nějaký. Jak bude dále potvrzeno instrumentálními metodami, vývoj smrštění v závislosti na dávce přísady má co dočinění s retardačními účinky při hydrataci AAS a s tím související hrubší porozitou. Na tu při pohledu na průběh smrštění poukazuje také fakt, že se malty s alespoň 1% dávkou přísady začínají výrazněji smršťovat přibližně po 2–4 dnech od počátku vysychání, a to navzdory vysokým hmotnostním úbytkům.

I v případě, že by přísada hydrataci AAS neovlivňovala, lze vyšší hmotnostní úbytky malt s přísadou než bez ní očekávat, a to v souladu s teorií, podle níž, alespoň pro malty na bázi

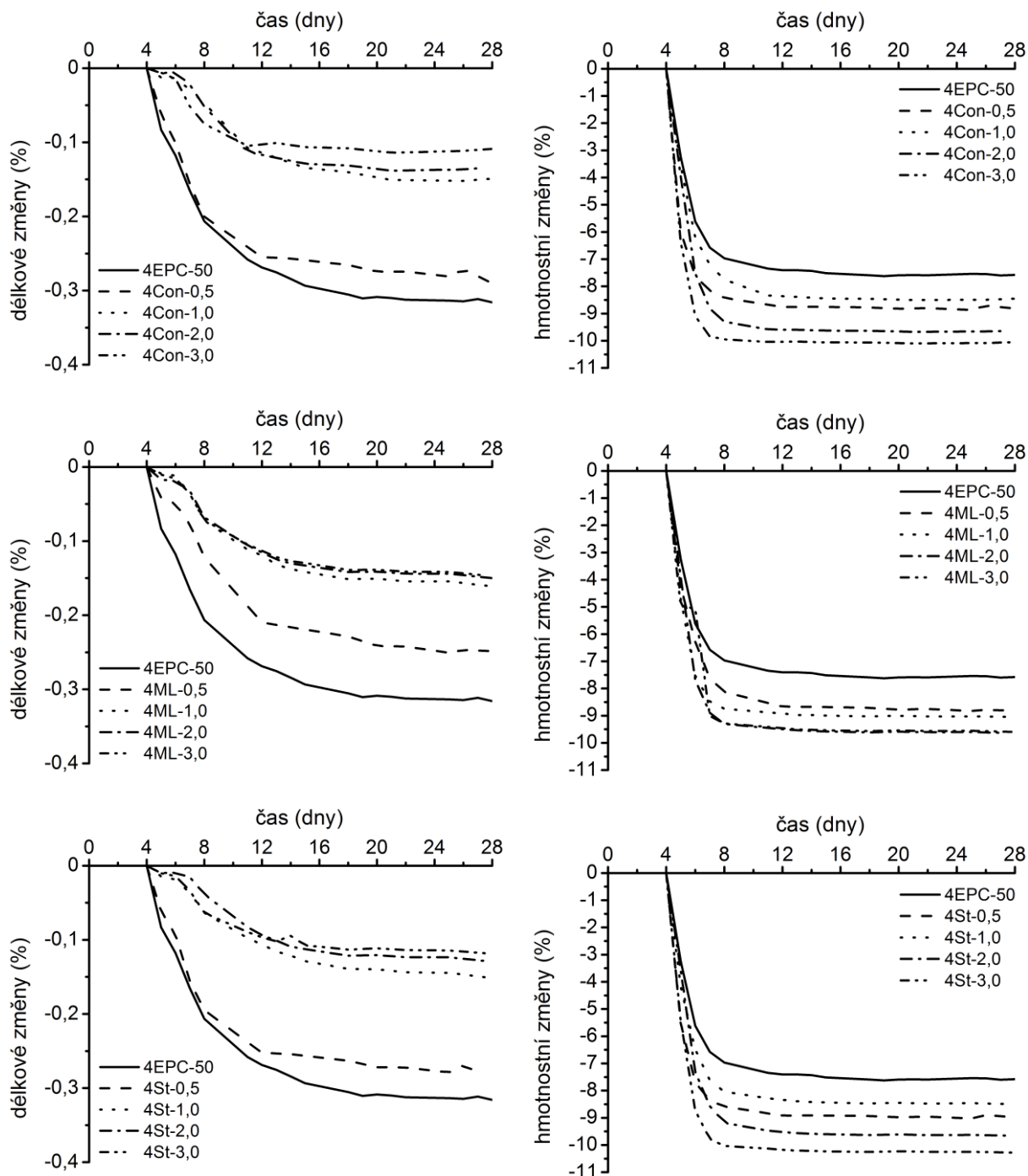
OPC [81] obsahuje porézni systém v rovnováze při dané relativní vlhkosti okolní atmosféry s přísadou méně vody než bez ní. V literatuře [140] lze ovšem dohledat také opačný výsledek, tedy nižší hmotnostní úbytek s betonem s SRA ve srovnání s betonem bez přísady. Opět se ale jedná o směsi na bázi OPC, neboť hmotnostní úbytky při vysychání v závislosti na přítomnosti přísady se nepodařilo pro AAS dohledat.



Obr. 54. Vliv protismršťovací přísady Chryso Serenis a provzdušňovací přísady Chryso AirA na smrštění a hmotnostní úbytky AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O (vzorky označeny koncovkou „_28d“ byly vystaveny vysychání po vodním uložení ve stáří 28 dní, ostatní již ve stáří čtyř dní)

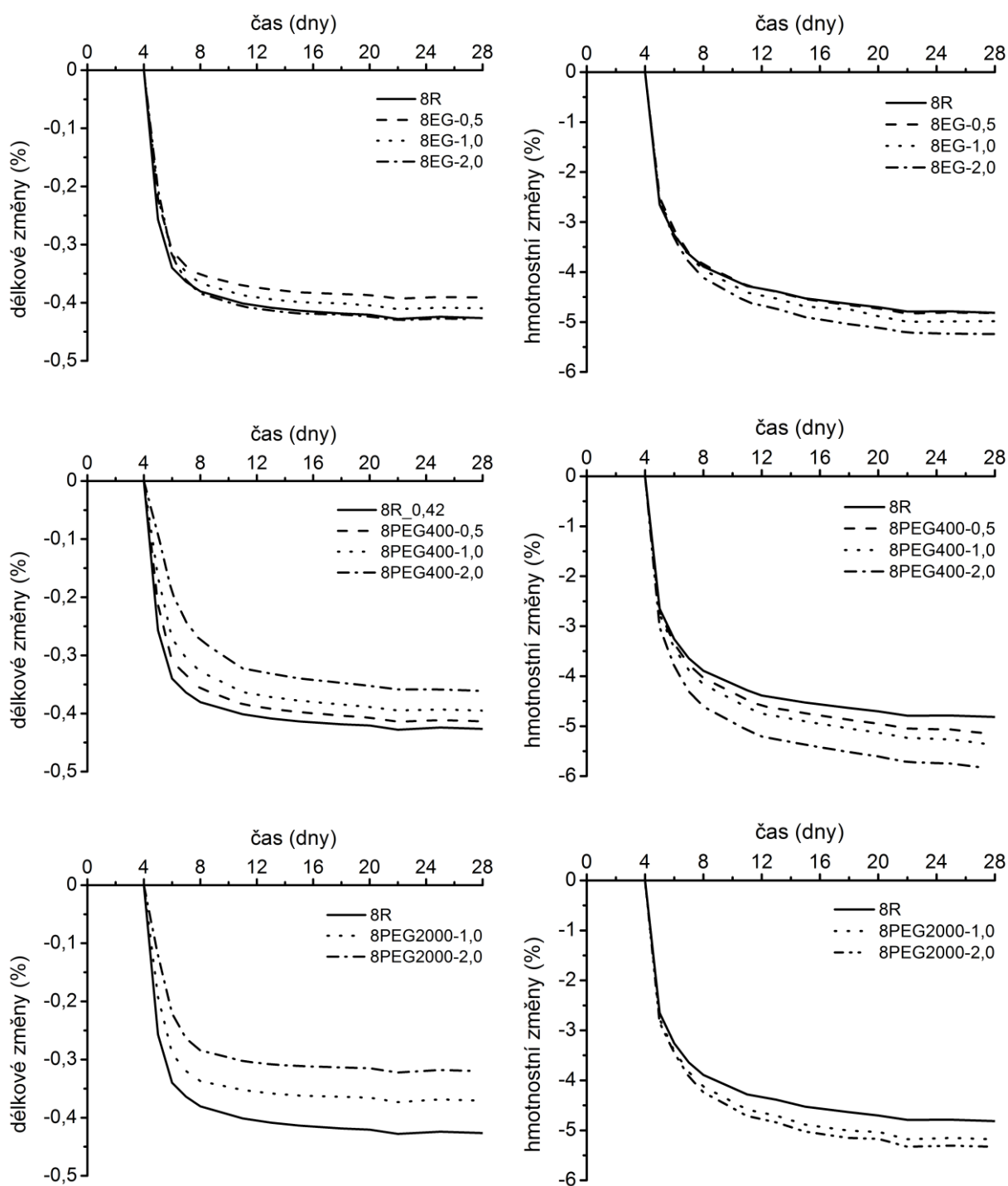
Z Obr. 54 je patrný také vliv doby ošetřování trámečků ve vodě před vystavením laboratorní atmosféře. Jak je uvedeno v popisu smršťovacích experimentů, běžně byly v této práci vzorky ponechány vysychat od čtvrtého dne stáří, nicméně pro srovnání účinnosti přísady po delší době bylo smrštění zkoušeno i u vzorků vystavených vysychání až od 28. dne stáří. I ukázalo se, že prodloužené ošetřování má zásadní vliv na účinnost přísady, neboť v tomto případě nebyl pozorovaný rozdíl mezi referenční maltou a maltou obsahující 1 % přísady, tedy tou maltou, která měla při v této práci běžném ošetřovacím režimu o více než 70 % nižší smrštění než reference. Důvodem může být jednak postupné vyluhování přísady během vodního uložení, ale také její spotřebovávání během hydratačních reakcí a vůbec její role při hydrataci AAS, o níž ještě bude řeč. Na rozdíl od smrštění, jehož vývoj byl pro obě zkoušené malty

obdobný, dosahovala malta s přísadou od začátku měření smrštění zřetelně vyšších hmotnostních úbytků. Pokud by v maltě byla přísada přítomna ve své „aktivní formě“, dal by se tento rozdíl zdůvodnit již dříve zmiňovanou teorií nižšího obsahu rovnovážné vlhkosti, nicméně důležitější roli bude zřejmě hrát stále ještě vyšší celková porozita ve srovnání s referenční maltou.



Obr. 55. Vliv komerčně dostupných protismršťovacích přísad na smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání AASFA malt (50/50) s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na₂O

Kromě komerčně dostupných přísad byl vliv na smrštění vysycháním zkoumán také pro PEG různých molekulových hmotností, jmenovitě EG, PEG400 a PEG2000, a to tentokrát při dávce vodního skla odpovídající 8 % Na_2O .



Obr. 56. Vliv molekulové hmotnosti PEG na vývoj smrštění a hmotnostních úbytků v čase během vysychání AAS

Na rozdíl od tlakových pevností, jež byly těmito chemikáliemi ovlivněny vždy přibližně stejným způsobem, se ukázalo (Obr. 56), že se vzrůstající molekulovou hmotností vzrůstala také účinnost dané chemikálie. Zatímco u EG nebyly ve smršťování malt pozorovány výrazné

rozdíly v závislosti na jeho jednotlivých dávkách, vzrůstající dávka PEG400 a zvláště pak PEG2000 prokazatelně vedla k poklesu vysoušecího smrštění. Po 28 dnech se bylo prostřednictvím PEG2000 smrštění sníženo o 13 %, resp. 25 % pro jeho 1% a 2% dávku. Tato čísla jsou ve srovnání s výsledky dosaženými v literatuře [60; 101] poměrně nízká, neboť tam se prostřednictvím přísad podařilo snížit smrštění i o 70 %. S těmito hodnotami se mohou měřit jen výsledky pro malty s vyšší dávkou přísad, nicméně u nich bylo snížení smrštění dáno spíše retardačními účinky přísady a tím i výrazně hrubší porozitou, kde se smršťovací mechanismy tolik neuplatňují.

Za pozornost stojí ještě fakt, že účinnost použitých chemikálií byla výrazně vyšší během prvních dnů vysychání. Například po 24 hodinách se jednalo o 36 a 64 % v případě 1 a 2% dávky PEG400 a o 25 a 53 % pro 1 a 2 % PEG2000. Odpověď na otázku, proč účinnost přísad v čase klesá, opět nabízí Eberhardt [81], totiž že během vysychání postupně narůstá mezifázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází, na němž přísady působí, takže se jejich možnosti vyčerpávají. To ostatně již bylo zmiňováno v teoretické části práce (kap. 3.5.6), neboť rozdílnou účinnost přísad v čase a v závislosti na relativní vlhkosti lze vyčíst také z jiných prací [60; 87; 101].

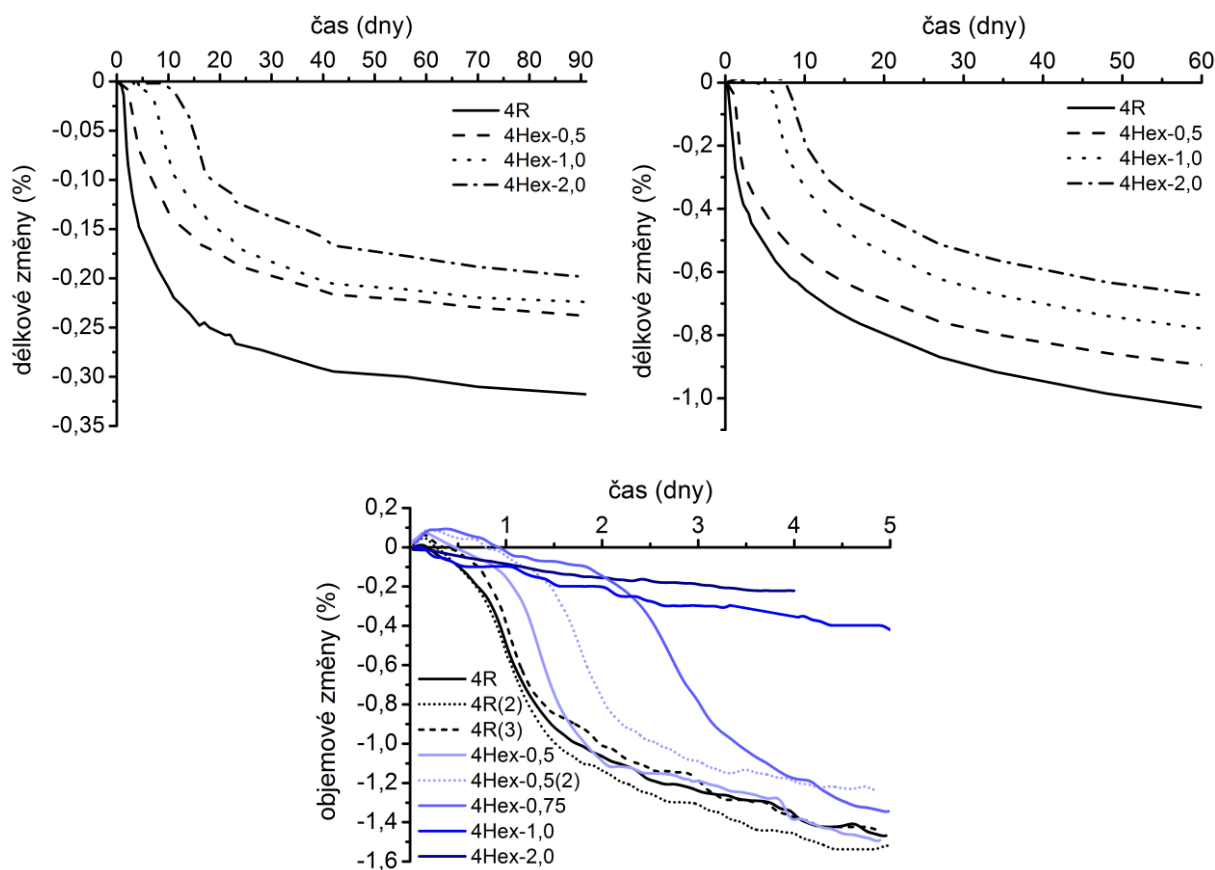
5.4.5 Autogenní smrštění

Vliv organických látek byl studován také v souvislosti se smrštěním autogenním. Obdobně jako u doby tuhnutí, také zde byl jako reprezentant za všechny přísady vybrán hexylenglykol, hlavní účinná látka přísady Chryso Serenis. Autogenní smrštění bylo měřeno jednak „vztlakovou metodou“, tedy jako objemové změny vzorku v latexové membráně ponořené v oleji a zavěšené na vahách, ale také „trámečkovou metodou“, kdy byly připraveny stejné vzorky jako pro měření smrštění vysycháním, ale co nejdříve odformovány (po pěti hodinách) a zabaleny do polyethylenové fólie pro zabránění vysychání (*Obr. 57*).

V obou případech byla pozorována jednoznačná souvislost mezi hlavním hydratačním píkem AAS past a rychlostí autogenního smršťování, kdy vzrůstající dávka hexylenglykolu vedla vlivem jeho retardačních účinků na hydrataci AAS (budou rozebírány v kap. 5.4.6) ke zpoždění vývoje autogenního smrštění. Jeho rozsah však hexylenglykolem výrazně ovlivněn nebyl, tedy alespoň ne v případě dávek do 0,75 % u měření vztlakovou metodou. V případě dávek vyšších pak bylo měření ukončeno dříve, než se vzhledem k retardačním účinkům hexylenglykolu mohlo autogenní smrštění ve větší míře objevit.

Dlouhodobější měření autogenního smrštění pak bylo prováděno trámečkovou metodou a zajímavé je, že jej zde již 0,5% přídavek hexylenglykolu výrazně snížil, což je v rozporu s výsledky ze vztlakové metody. Důvodem těchto nesrovnalostí by snad mohly být provzdušňovací účinky hexylenglykolu. Postup přípravy vzorku v latexové membráně totiž umožňuje výrazně lepší zhutnění dávkované pasty, takže se zde na rozdíl od trámeček nemuselo provzdušnění projevit. Pokud by tomu tak skutečně bylo, znamenalo by to, že role protismršťovacích přísad v AAS tkví v provzdušňovacích účincích, tedy v podstatě v hrubnutí pórového systému, namísto přímého snižování smrštění skrze pokles povrchového napětí. Právě změna distribuce velikosti pórů byla dle Palacios a Puertas [60] vůbec nejdůležitějším faktorem při snižování smrštění AAS přísadou na bázi PPG. V citované práci bylo smrštění měřené na maltových trámečkách při 99% RH přítomností 1 a 2 % přísady z dlouhodobého hlediska sníženo přibližně o 50, resp. 75 %. Těmito hodnotám se účinnost hexylenglykolu sice

nevyrovnala, nicméně i snížení smrštění o přibližně 25–35 % z dlouhodobého hlediska při stejných dávkách je poměrně výrazné. S rostoucí dávkou hexylenglykolu autogenní smrštění AAS plynule klesalo, pouze u dávky 0,5 % se zdá být hexylenglykol výrazně účinnější u malt než u past. Tento výsledek však může být zapříčiněn tím, že byly v případě této malty měřeny délkové změny pouze u jednoho trámečku, poněvadž další dva byly vzhledem ke svým nízkým pevnostem před započítáním měření přelomeny.

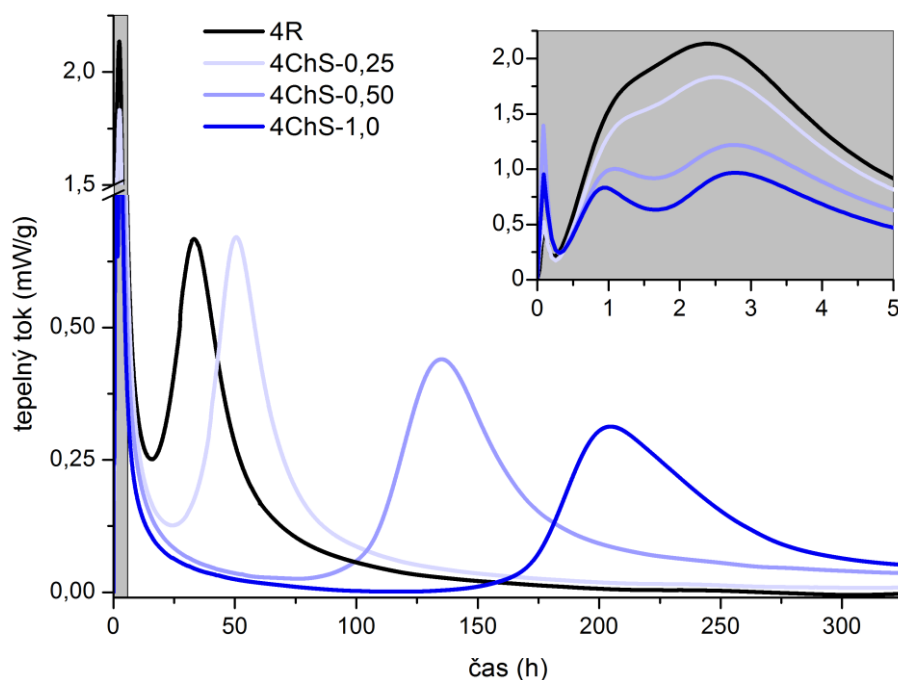


Obr. 57. Vliv hexylenglykolu na autogenní smrštění AAS malt (vlevo nahoře) a AAS past (vpravo nahoře) měřené trámečkovou metodou a AAS past měřené metodou vztlakovou (dole)

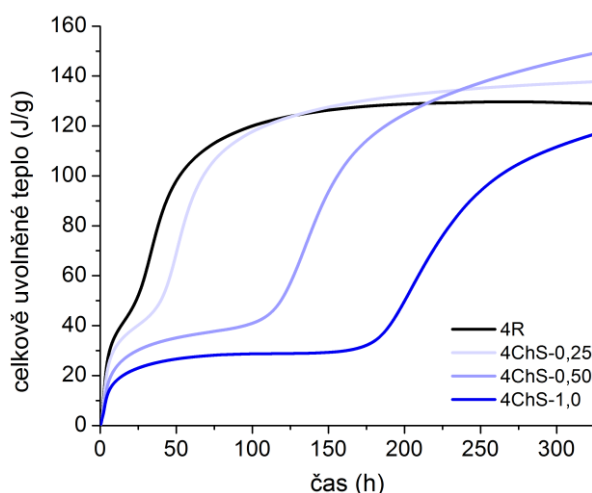
5.4.6 Izotermická kalorimetrie

Prvotním podnětem pro studium hydratace AAS za přítomnosti organických přísad na izotermickém kalorimetru byly výsledky z dříve uváděných kapitol pro přísadu Chryso Serenis, zejména pak specifický vývoj mechanických vlastností v čase u směsi s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O . Výsledky těchto měření však byly natolik zajímavé, že vedly ke studiu vlivu řady dalších chemikálií organického původu na vývoj tepla při hydrataci AAS.

Základní kalorimetrické křivky AAS již byly komentovány v teoretické části práce (kap. 3.1.4) a zmiňovány v kapitole 5.2.5, proto se zde zaměříme zejména na odlišnosti, k nimž přidávky přísady Chryso Serenis vedly.



Obr. 58. Vliv přísady Chryso Serenis na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O při 25 °C



Obr. 59. Vliv přísady Chryso Serenis na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O při 25 °C

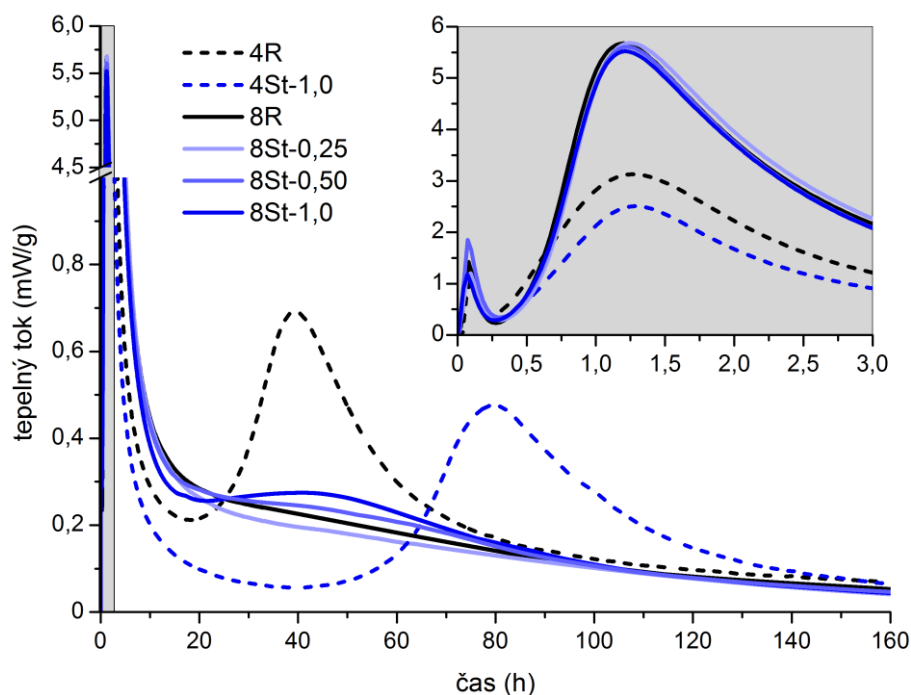
Budeme-li postupovat chronologicky od smíchání strusky s aktivačním roztokem obsahujícím přísadu, přijde jako první z Obr. 58 na řadu pík odpovídající rozpouštění strusky a jejím dalším interakcím s aktivačním roztokem. Tento pík se zdá být přítomností přísady zintenzivněn, což by bylo možné zdůvodnit např. adsorpcí organických molekul na zrna strusky. Takové tvrzení však může být zavádějící, ba dokonce nesprávné, neboť opakovatelnost tohoto píku není dobrá, což je patrně také důvod, proč byl tento pík nejintenzivnější pro 0,5% přídavek přísady.

Vůbec nejzáhadněji, ale i nejzajímavěji je přítomností přísady ovlivněn druhý hydratační pík. Rostoucí dávka ChS zde totiž vedla k jeho stále výraznějšímu rozdělování na dva částečně překrývající se píky, které jsou zároveň méně intenzivní než samostatný druhý pík

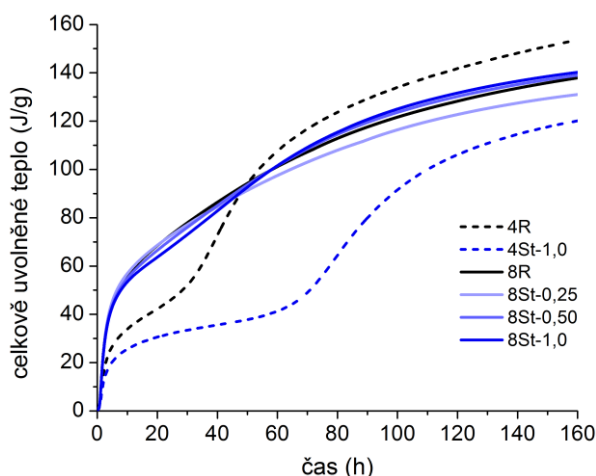
v nepřítomnosti ChS. Takový kalorimetrický výstup nebyl dle nejlepšího vědomí autora nikdy dříve publikován. Ačkoli lze u tohoto píku pozorovat dvě oblasti o různých směrnících i pro AAS bez přídavku ChS, dvojpík jako u směsí s 0,5 a 1% dávkou přísady patrný není. Zdá se tedy, že by tvorba primárního CSH gelu mohla probíhat ve dvou více méně souběžných krocích, které jsou z nějakého důvodu přítomností přísady vzájemně oddělovány. Tyto výsledky by tak do budoucna mohly přispět k lepšímu objasnění mechanismu hydratace AAS, nicméně zatím je bohužel nelze blíže komentovat. V každém případě si ale tento jev jistě zaslouží další pozornost, a na základě i těchto skutečností byl podán projekt GAČR, který je momentálně v řešení (GA17-03670S).

A konečně přichází na řadu třetí hydratační pík. Ten přísada Chryso Serenis již při dávce 0,25 % znatelně oddálila, nebo jinými slovy, budeme-li se držet interpretace kalorimetrických křivek AAS dle práce [17], výrazně prodloužila indukční periodu. Ovšem pokud byla dávka ChS dále zvyšována na 0,5; resp. 1 %, byl třetí hydratační pík oddálen dokonce v řádech dní. Zároveň docházelo také ke snižování jeho výšky a prodlužování intervalu jeho trvání. Příčinou by mohla být silnější vrstva hydratačních produktů omezující difuzi iontů mezi nezhydratovanou částí zrna strusky a pórovým roztokem, nicméně takové zdůvodnění si zase protřečí s poklesem intenzity druhého píku, který poukazuje spíše na potlačenou tvorbu hydratačních produktů. Ať tak či tak, oddálení třetího píku alespoň vysvětluje, proč byl vývoj mechanických vlastností v prvním týdnu tak pomalý, ale později naopak velmi výrazný. Přes vyšší množství celkově uvolněného tepla (*Obr. 59*) však, alespoň během prvních 28 dní, nedosáhly tlakové pevnosti směsí s SRA tak vysokých hodnot jako u referenční směsi.

Kromě přísady Chryso Serenis byla testována také přísada Stachement AC600, a to při dávce vodního skla odpovídající 4 i 8 % Na_2O (*Obr. 60* a *Obr. 61*). Vzhledem k tomu, že při nižší zmiňované dávce aktivátoru již byly naměřeny kalorimetrické křivky pro přísadu ChS, byla v případě Stachementu volena pouze jedna jeho dávka, a to 1 %. Vliv Stachementu se v zásadě podobal vlivu přísady Chryso, ale byl méně výrazný, a to jak co do snížení intenzity druhého píku, tak i ve smyslu posunutí píku třetího. Zaznamenán ovšem nebyl ani náznak dvojpíku. Při dávce 8 % Na_2O byla měřena série vzorků se vzrůstající dávkou Stachementu, tak jako u přísady Chryso při 4 % Na_2O , ale výsledky ukazují, že zdvojnásobení dávky vodního skla vedlo k úplnému vymizení retardačních účinků Stachementu. Naopak se zdá, že se u směsí s 8 % Na_2O a s 0,5 a zvláště 1 % Stachementu objevuje třetí pík v časech zaznamenání hlavního hydratačního píku referenční pasty při 4 % Na_2O , zatímco u referenční pasty s 8 % Na_2O je tento pík patrný pouze ve formě velmi málo výrazného ramínka.

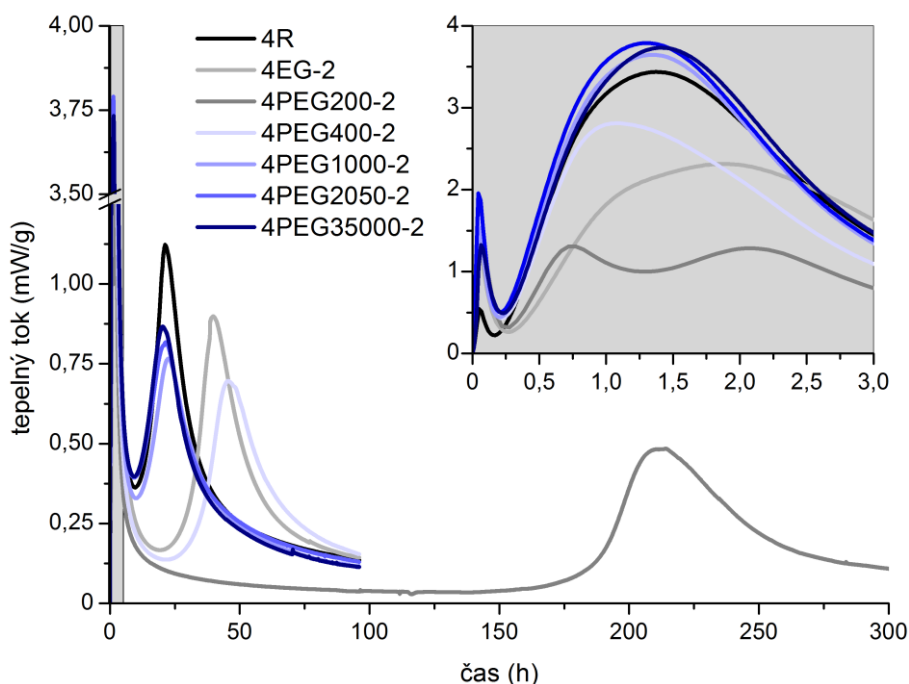


Obr. 60. Vliv přísady Stachement AC600 na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 a 8 % Na_2O při 25 °C

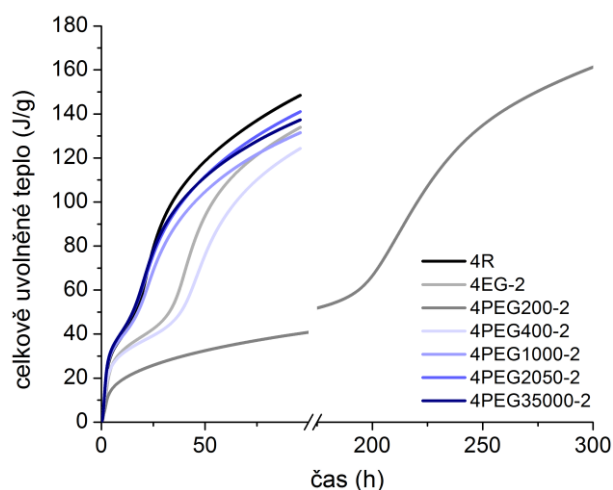


Obr. 61. Vliv přísady Stachement AC600 na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 a 8 % Na_2O při 25 °C

Prezentované výsledky pro obě přísady vedly k záměru více prozkoumat vliv struktury organických molekul na průběh vývoje tepla při hydrataci AAS. Volena byla dávka vodního skla odpovídající 4 % Na_2O , protože zde byl vliv doposud zkoumaných přísad výraznější. Získané výstupy zachycují jednak vliv polymeračního stupně u PEG (Obr. 62 a Obr. 63) a PPG (Obr. 64 a Obr. 65), ale studovány byly i nízkomolekulární látky, na jejichž bázi, popř. na bázi jim podobným jsou komerčně dostupné SRA přísady založeny (Obr. 66–Obr. 69).



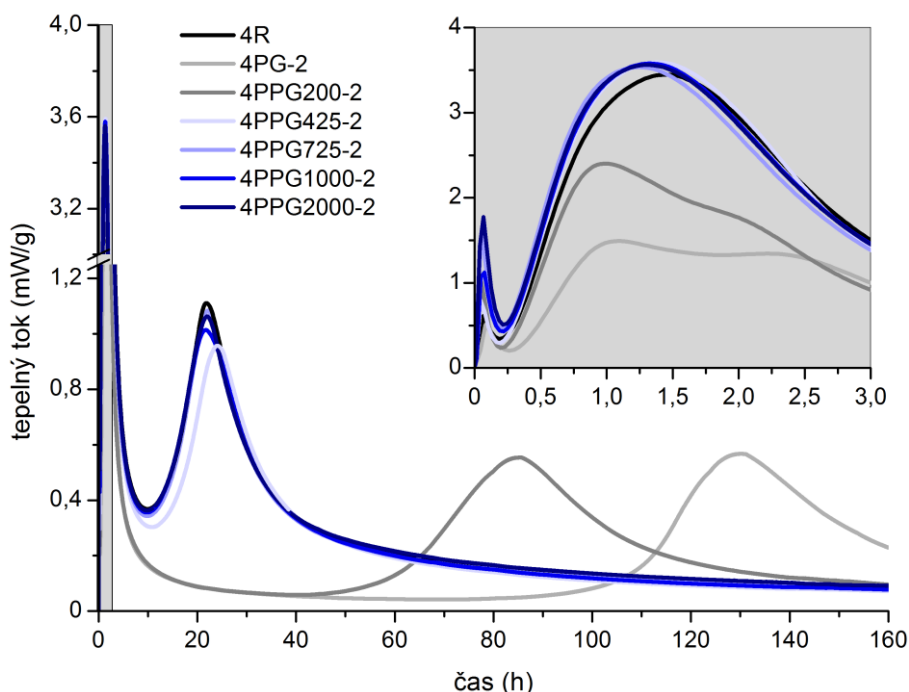
Obr. 62. Vliv 2% přídavku PEG o různé molekulové hmotnosti na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O



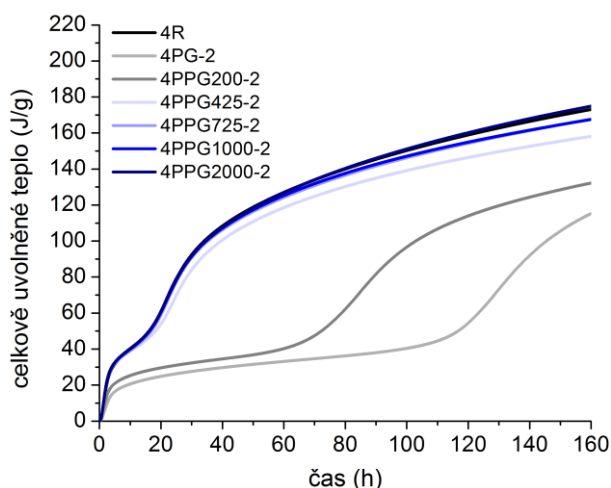
Obr. 63. Vliv 2% přídavku PEG o různé molekulové hmotnosti na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

Přidávky PEG i PPG měly na kalorimetrické křivky AAS obdobný vliv, alespoň co se týče základních rysů naměřených křivek. V obou případech znamenala ve většině případů přítomnost dané chemikálie nárůst prvního píku. Jeho problematická opakovatelnost již byla komentována. Zvláštní, ale opět pro PEG i PPG do jisté míry podobné, chování bylo zaznamenáno také u dalších dvou píků, a to zejména pro molekulární hmotnosti monomery počínaje a hodnotami do 400 pro PEG a 200 pro PPG konče. V tomto intervalu hodnot molekulárních hmotností totiž docházelo k podobnému ovlivnění kalorimetrických křivek jako u komerčně dostupného ChS. Zatímco u PEG byl trend takový, že zpomalování hydratace s postupem od monomeru (EG) k PEG200 nabíralo na síle a s dalším nárůstem molekulární hmotnosti efekt opět slábl, u PPG měl nejvýraznější retardační účinky monomer (PG) a zvyšující se molekulová hmotnost znamenala opět jejich pokles, a to velmi strmý,

neboť již PPG425 retardační účinky neměl. Stejná molekulová hmotnost obou studovaných polymerů měla největší vliv také na druhý pík, u nějž docházelo jednak k poklesu jeho intenzity a opět se objevoval, ať už v náznaku, nebo zcela zřetelně, již dříve popisovaný dvojpík. Celkově vzato měl PPG na hydrataci AAS menší vliv než PEG, neboť tento pokud neovlivňoval polohu třetího píku, tak snižoval jeho intenzitu, a to v podobném rozsahu pro všechny molekulové hmotnosti od 1000 výše. U nižších hodnot molekulových hmotností PEG ve srovnání s PPG více oddaloval třetí pík.



Obr. 64. Vliv 2% přídavku PPG o různé molekulové hmotnosti na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O



Obr. 65. Vliv 2% přídavku PPG o různé molekulové hmotnosti na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

Vraťme se ale ještě k diskutovanému dvojpíku, neboť vše nasvědčuje tomu, že k nejvýraznějšímu oddálení hlavního hydratačního píku dochází právě v případech, kdy se dvojpík objevuje. Oddálení hlavního hydratačního píku je obecně tím výraznější, čím je

intenzita onoho dvojčípu nižší. Jak shrnuje *Obr. 70*, intenzita oddálení hlavního hydratačního píku se snižuje v řadě ethanol >> izopropylalkohol, 1,4-butandiol, 2-ethylaminoethanol > 1,5-pentandiol > diethylenglykol(ethyl)ether, 2-(*terc*-butylamino)ethanol, 2-(*terc*-butoxy)ethanol, PEG200, hexylenglykol, > PG > PPG200 > PEG400, EG.

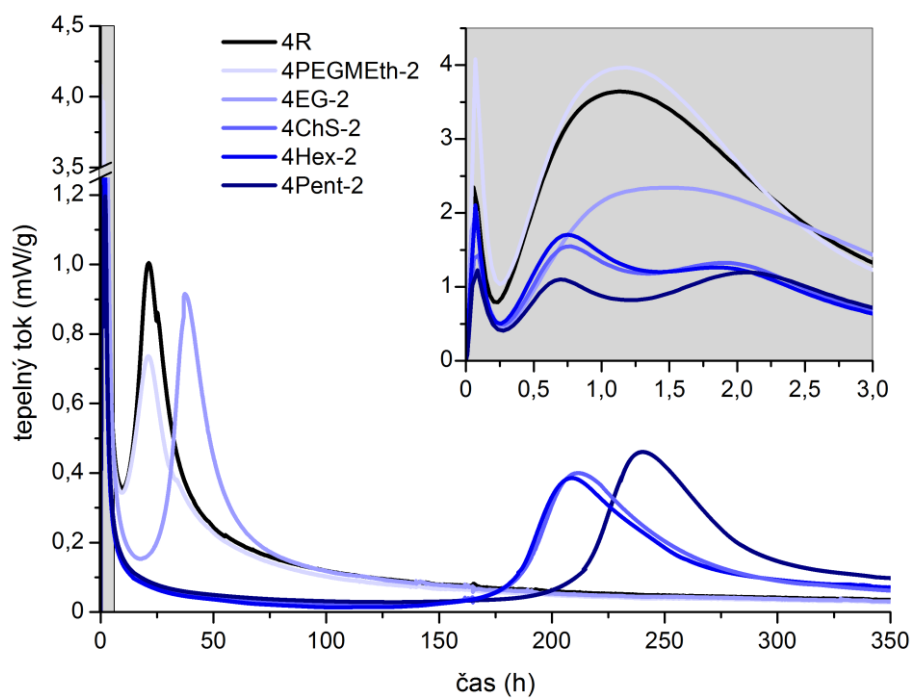
Za povšimnutí stojí, že kalorimetrické křivky odpovídající pastě s hexylenglykolem a přísadou Chryso Serenis, jež je na něm založena, jsou takřka k nerozeznání, z čehož lze usuzovat, že jej tato přísada obsahuje velmi vysoké množství.

Naopak polyethylenglykol(methyl)ether, zdá se, snižuje intenzitu třetího píku, ale přitom neovlivňuje jeho polohu a pravděpodobně ani intenzitu píku druhého. Vliv této chemikálie je tedy podobný jako u PEG1000, od něhož se liší pouze přítomností methylové skupiny na jednom z konců molekuly.

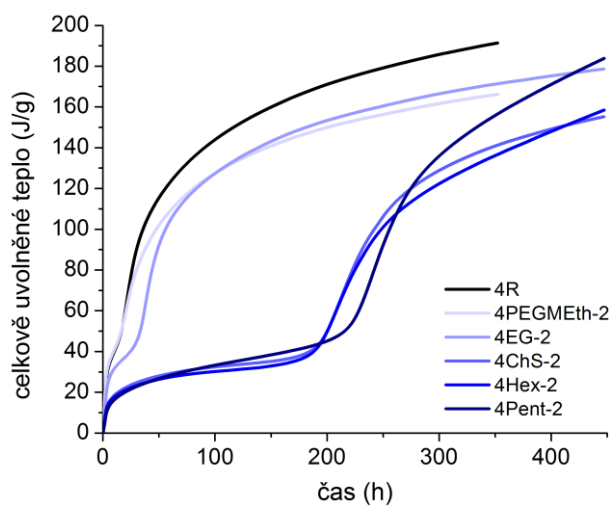
To u nízkomolekulárních látek je vliv na hydrataci AAS daleko výraznější. Vůbec nejvíce objevení hlavního hydratačního píku oddálil ethanol, kdy došlo k posunu jeho maxima z cca 24 hodin na více než 400 hodin, tedy přibližně o 15 dnů. Podíváme-li se na výsledky izopropylalkoholu, jenž si lze představit jako ethanol rozšířený o jednu methylovou skupinu na úkor vodíku, došlo k výrazně nižšímu zpomalení hydratace než u ethanolu, nicméně stále je maximum hlavního hydratačního píku oddáleno o přibližně 11 dní. Podobné účinky měl i 2-ethylaminoethanol, který taktéž obsahuje jednu hydroxylovou skupinu a také aminoskupinu, a také 1,4-butandiol.

Právě 1,4-butandiol oddálil ze všech zkoumaných diolů hlavní hydratační pík nejvíce. Retardační účinky zde stoupají od ethylenglykolu, přes propylenglykol právě k 1,4-butandiolu, nicméně o jeden uhlík delší 1,5-pentandiol již hydrataci AAS ovlivňuje o něco méně a to samé platí také pro v této práci nejprostudovanější hexylenglykol. Další z řady organických látek s podobnými retardačními schopnostmi jsou diethylenglykol(ethyl)ether a oba terciární uhlovodíky lišící se pouze v přítomnosti etherové, resp. aminoskupiny, což ovšem nemá na hydrataci AAS vliv. Diethylenglykol(ethyl)etheru nejpodobnější je molekula PEG200 a také v přítomnosti tohoto typu PEG se maximum hlavního hydratačního píku objevuje po více než 200 hodinách.

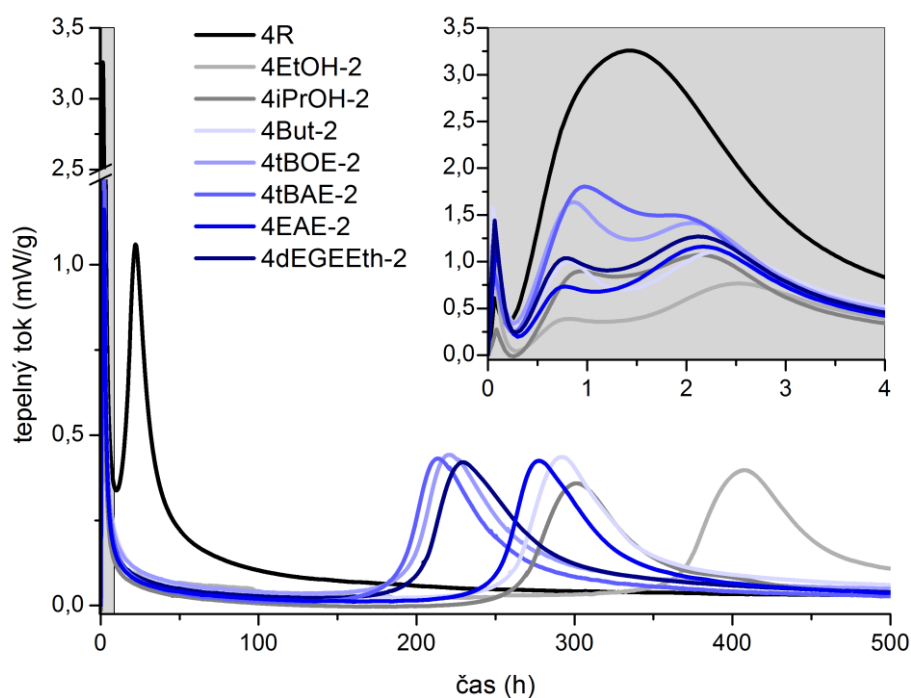
Na základě dosažených výsledků lze tedy říci, že mezi faktory ovlivňující hydrataci AAS patří přítomnost hydroxylových a methylových skupin v organických molekulách, ale také délka uhlíkového řetězce a molekulová hmotnost těchto látek. S molekulovou hmotností se při stejné navážce chemikálie navíc mění počet molekul v systému. Tyto molekuly ovlivňují již na počátku hydratace AAS tvorbu primárního CASH gelu, která se dle kalorimetrických křivek zdá být potlačena, odpovídající pík se rozděluje na dva, jež mohou mít intenzitu vzájemně porovnatelnou, ale také může jeden převyšovat druhý. Na čem to závisí a co přesně se v systému děje, však nelze přesně říci. Budeme-li předpokládat, že při vysokém pH dochází k deprotonaci hydroxylových skupin organických alkoholů, mohly by vzniklé alkoxidové anionty reagovat s vápenatými či ostatními kationy v pórovém roztoku a tím z nějakého důvodu zabraňovat tvorbě primárního CASH gelu. Vyloučit úplně nelze ani adsorpci na strusková zrna, což by mohlo bránit jejich rozpouštění a tím ve svém důsledku opět tvorbě primárního CASH gelu. Za účelem hlubšího prozkoumání těchto úvah byl během hydratace AAS past odebírána a analyzována pórový roztok (kap. 5.4.8).



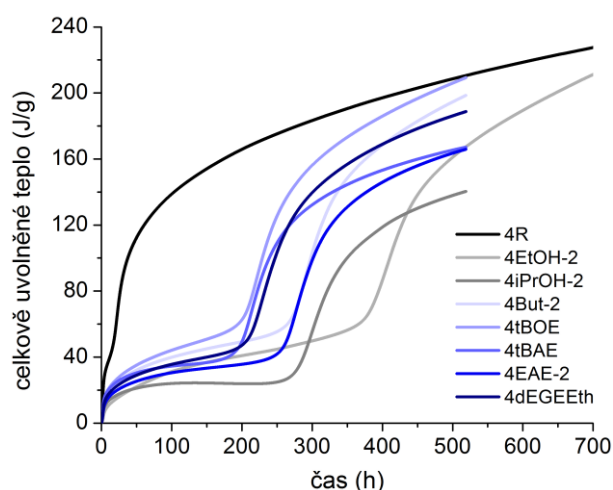
Obr. 66. Vliv 2% přídavku různých organických látek na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O



Obr. 67. Vliv 2% přídavku různých organických látek na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O



Obr. 68. Vliv 2% přídavku dalších organických látek na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O



Obr. 69. Vliv 2% přídavku dalších organických látek na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

Důvodem pro oddálení třetího píku při snížení intenzity či dokonce rozdělení píku druhého by snad mohl být vlivem omezené tvorby primárního CASH gelu menší reakční povrch a méně zárodků než u čisté AAS, na němž může ke tvorbě sekundárního CASH gelu docházet. Hlavní hydratační pík kalorimetrických křivek portlandského cementu je dle [141] spojen právě s nukleací a růstem CSH fáze a podle některých teorií je rychlost hydratace úměrná počtu aktivních růstu schopných míst, a tedy povrchu CSH. Snad by zde tedy mohla být jistá analogie, jakkoli jsou křivky hydratace vodním sklem aktivované strusky a portlandského cementu odlišné. Další možností by pak mohla být adsorpce organických molekul na primární CASH gel, který tvoří bariéru mezi zrnem strusky a okolním roztokem. Pokud by v nějakém místě tato bariéra praskla, mohly by v těchto místech za normálních okolností docházet

108

Obr. 70. Přehled retardačních účinků 2 % zkoumaných organických molekul jako doba do objevení maxima hlavního hydratačního piku AAS (vodní sklo, 4 % Na₂O), molekuly PEG a PPG byly pro názornost rozepsány podle relativní molekulové hmotnosti

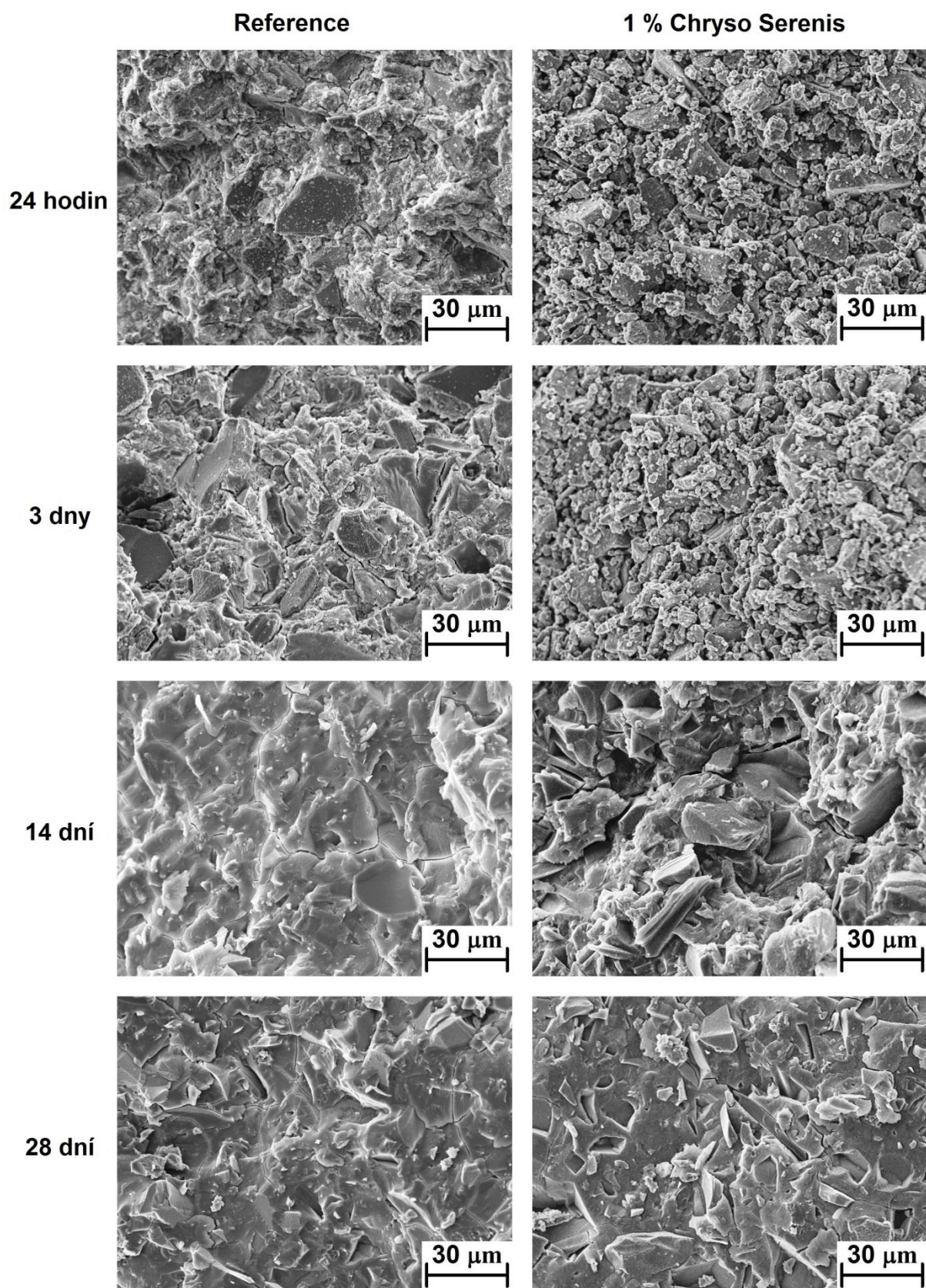
Podobně jako v závěru jiných podkapitol, také zde se sluší zmínit porovnání s kalorimetrickými výsledky pro organické přísady dohledatelné v literatuře. Těch je však žalostně málo. Světlou výjimkou je práce [60], kde měla přísada na bázi PPG diametrálně odlišný vliv, než bylo pozorováno v této disertační práci. Ovlivnění prvního píku není z dostupných grafů jasné, nicméně druhý pík přísada spíše zintenzivňovala, zvláště pak při dávce 2 %, a maximum třetího píku oddalovala pouze v rámci jednotek hodin. Současně byl třetí pík při obou studovaných dávkách (1 a 2 %) přítomností přísady markantně zintenzivněn, a to jak co do šířky, tak i co se hodnoty jeho maxima týče. Výsledkem bylo, že již po 70 hodinách měření bylo u směsi s přísadou celkově uvolněné teplo takřka dvojnásobné v porovnání s referenční pastou, což kontrastuje s výsledky této disertační práce, kdy přísady a čisté chemikálie v měřených intervalech obecně celkově uvolněné teplo spíše snižovaly, a to včetně PPG. V případě obou porovnávaných prací navíc bylo použito stejné množství aktivátoru (4 % Na_2O), a tak by důvodem pro tyto rozdílné výstupy snad mohl být rozdílný křemičitý modul (1–1,2 vs. cca 2), popř. odlišný původ strusky.

5.4.7 Mikrostruktura

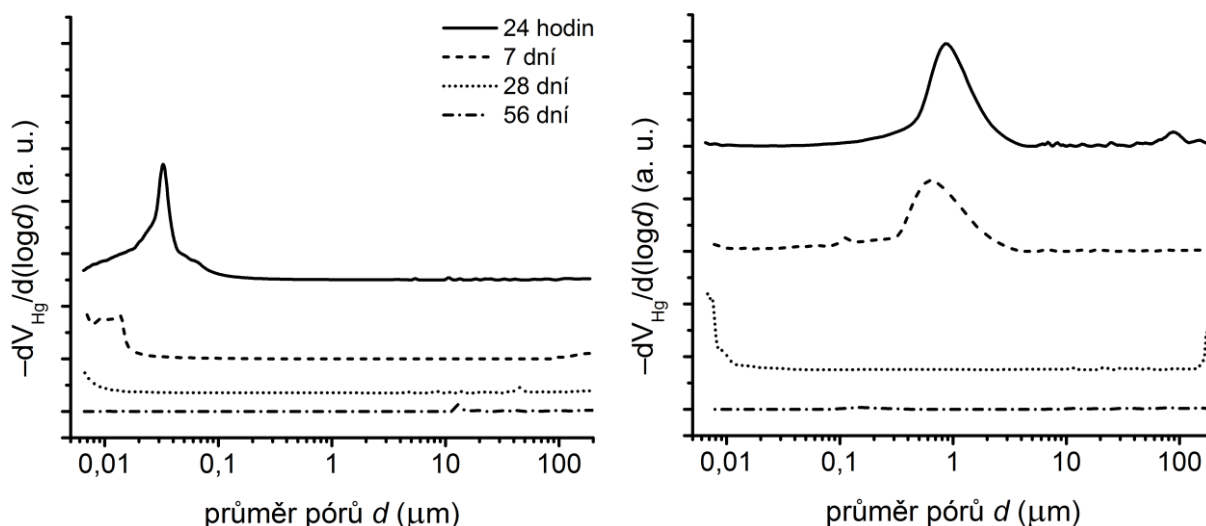
Pro podložení dosud prezentovaných výsledků byla porovnána mikrostruktura AAS bez přísady a s jejím 1% přídavkem, a to konkrétně na lomových plochách prostřednictvím SEM s detektorem sekundárních elektronů (*Obr. 71*) a vzorky byly rovněž měřeny pomocí MIP (*Obr. 72*).

U snímků ze SEM je během prvních dnů hydratace patrný markantní rozdíl mezi lomovou plochou AAS pasty bez přísady a s přísadou, kdy v prvním případě vzniká již po prvních 24 hodinách poměrně hutná matrice CASH fáze pojící zrna strusky. Naproti tomu u pasty s přísadou matrice takřka chybí, jednotlivá zrna strusky mají jen slabou vrstvu hydratačních produktů na svém povrchu a pasta je velmi porézní. Podobná je situace i po třech dnech, nicméně po 14 a zejména po 28 dnech jsou oba vzorky na pohled elektronovým mikroskopem k nerozeznání.

Tento vývoj dokreslují i výsledky ze rtuťové intruzní porozimetrie, podle nichž má po 24 hodinách spojitá síť největších pórů u pasty s přísadou průměr kolem 1 mm, zatímco u pasty bez přísady začíná být intruze rtuti výrazná až u pórů s průměrem menším než 100 nm a s maximem mezi 30 a 40 nm. Retardační účinky SRA na hydrataci AAS se výrazně promítají do intruzních křivek i po sedmi dnech hydratace, ovšem poté dojde k dramatickému zjemnění pórové struktury, takže jsou si křivky pro obě pasty vzájemně po 28 a 56 dnech již velmi podobné. Retardační účinky přísady Chryso Serenis resp. hexylenglykolu na němž je založena, pozorované na kalorimetrických křivkách jako pokles intenzity druhého píku a velmi výrazné oddálení píku třetího tedy byly potvrzeny také z hlediska zpomaleného vývoje mikrostruktury.



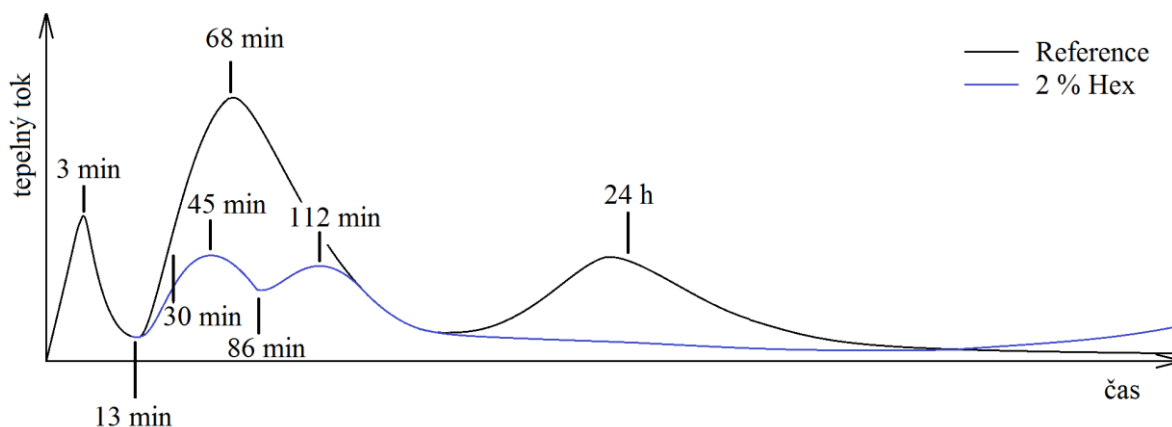
Obr. 71. Porovnání lomových ploch AAS past v závislosti na přítomnosti přísady Chryso Serenis a době hydratace při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O



Obr. 72. Vliv přísady Chryso Serenis na MIP křivky AAS v čase při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na_2O (reference vlevo, pasty s 1 % přísady vpravo)

5.4.8 Složení pórového roztoku

Krom posunu hlavního hydratačního píku je však z kalorimetrické křivky zajímavé také rozdělení druhého píku na dva částečně se překrývající píky. Zajímavé je, že právě když je pozorovaný onen dvojpík, dochází k nejvýraznějšímu zpomalení hydratace, takže spolu patrně oba pozorované jevy nějak souvisejí. Ve snaze o hlubší prozkoumání onoho dvojpíku bylo analyzováno a zkoumáno složení pórového roztoku u past s a bez přidavku 2 % hexylenglykolu, a to zejména v prvních dvou hodinách hydratace, kdy byl u past s hexylenglykolem dvojpík pozorován. Časy zkoušení pórového roztoku byly voleny podle kalorimetrických křivek. Pro větší názornost jsou shrnuty na Obr. 73, ovšem zde je třeba podotknout, že u vzorků pro získávání pórového roztoku samozřejmě nebylo možné dosáhnout zcela stejných podmínek jako v kalorimetru, zejména co se konstantní teploty týče, takže složení pórového roztoku v daném čase nekoresponduje zcela dokonale s průběhem kalorimetrické křivky. Navíc samotné získání pórového roztoku ať už filtrací suspenze AAS, nebo vymačkáváním a následným odsáváním trvá několik minut, což rovněž může měřené hodnoty koncentrací prvků ovlivnit.



Obr. 73. Schematické znázornění bodů na kalorimetrických křivkách, podle nichž byly voleny časy odběru pórového roztoku ke stanovení koncentrací vybraných prvků

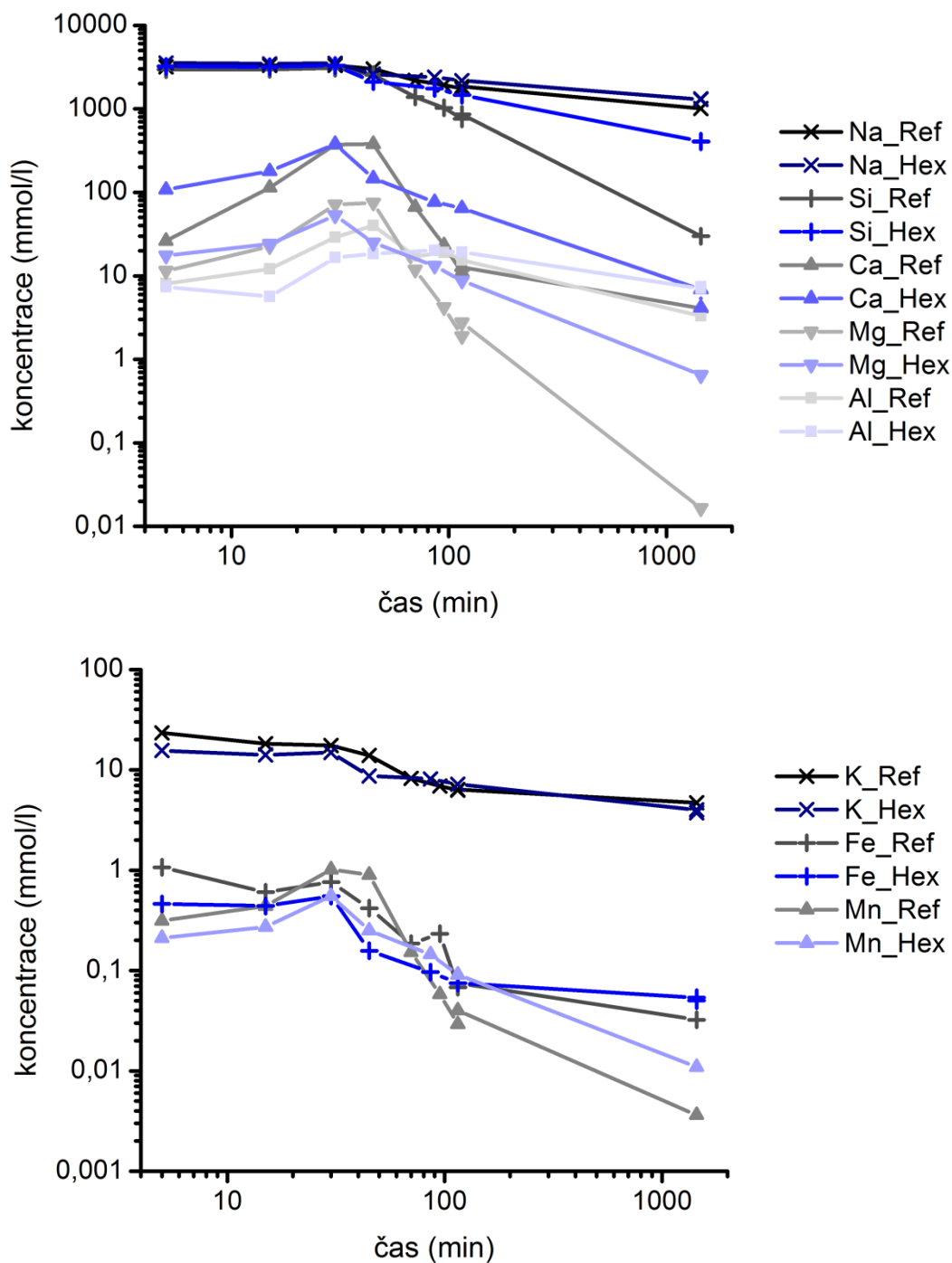
Získané výsledky (*Obr. 74*) sice problematiku retardačních účinků hexylenglykolu, a potažmo také dalších přísad s podobným vlivem na hydrataci AAS, dokonale neosvětlují, nicméně některé zajímavé údaje dokreslující pozorovaný trend vývoje ostatních vlastností AAS patrně jsou. Během úvodních 30 minut, kdy dochází zejména k rozpouštění strusky, se výrazně zvyšují koncentrace v ní obsažených kationtů prvků, ať už se jedná o Ca, Mg, Al nebo Mn, a to jak u pasty s hexylenglykolem, tak u pasty referenční. Pouze u železa tento trend pozorován nebyl. Z bodů spadajících do tohoto období bije nejvíce do očí vysoký rozdíl mezi koncentrací vápníku u obou zkoušených past po prvních pěti minutách od počátku hydratace. Vzhledem k hodnotám naměřeným pro ostatní prvky se zřejmě nebude jednat o chybu při ředění vzorků (při stejném ředění jako pro vápník byly měřeny i další prvky, konkrétně Mg, Na, K) a patrně ani o náhodnou chybu přístroje. Krom odchylky při kalibraci se tedy nabízejí dvě možnosti: Buď složení roztoku odpovídá pozdějšímu času, což by mohlo být zapříčiněno pomalou filtrací hydratující pasty, kdy během prvních minut právě koncentrace vápníku prudce roste, takže i malý rozdíl v době filtrace může znamenat velký rozdíl v naměřené koncentraci, nebo naměřená hodnota skutečně odpovídá realitě. Rozklíčování těchto otázek bude předmětem výzkumu, poněvadž jsou tyto experimenty velmi časově náročné.

Po prvních 30, resp. 45 minutách, kdy v pórovém roztoku zastoupení prvků obsažených ve strusce narůstá, dochází k poklesu jejich koncentrací. Dříve se onen pokles objevuje u past s hexylenglykolem, takže je v nich mezi 45. a 70. minutou ve srovnání s referencí nižší koncentrace těchto „struskových“ prvků. U reference se sice koncentrace těchto prvků drží déle vysoká, ale následný pokles je výrazně prudší než u past s hexylenglykolem, takže se koncentrace již po cca 90 minutách hydratace dostávají na nižší úroveň. Souběžně s tím klesá také koncentrace křemíku přítomného ve formě křemičitanů vnesených do systému zejména vodním sklem, což v kombinaci s poklesem koncentrací Ca, Si, Al a také Mg odpovídá tvorbě primárního CASH gelu. Souhlasí to ostatně také s kalorimetrickými křivkami (*Obr. 66*), kde je to patrné jako druhý pík u reference, resp. výrazně méně intenzivní dvojpík u pasty s hexylenglykolem. Tímto se tedy potvrzuje, že přítomnost hexylenglykolu potlačuje tvorbu primárního CASH gelu.

Otazník však stále visí nad konkrétním mechanismem, jakým se to děje. Hned několik možných důvodů, proč dochází v přítomnosti některých iontů či molekul ke zpomalování či inhibování hydratace, shrnuje pro portlandský cement kniha [75], avšak i u tak probádaného materiálu, jakým je portlandský cement, není vše zcela objasněno. Vedle superplastifikátorů lze uvést cukry, u nichž jsou retardační účinky dávno známy, nicméně nad tím, co přesně se při tom v systému děje, je stále řada otazníků a zajímavé například je, že některé cukry jsou výborné retardéry (např. sacharóza), zatímco jiné takové účinky nemají vůbec (trehalóza), nebo jen v menší míře (glukóza). Situaci navíc komplikuje fakt, že retardační mechanismy často mohou probíhat současně, což ještě více znesnadňuje jejich jednoznačné určení. Ve stručnosti lze shrnout, že zpomalování hydratace (portlandského cementu) je nejčastěji zdůvodňováno těmito čtyřmi hypotézami:

- komplexace vápenatých iontů,
- zpomalování rozpouštění bezvodých fází,
- omezování nukleace nebo růstu hydrátů
- a změny v hlinitano-křemičitano-síranových rovnováhách.

Samozřejmě jsou systémy AAS a OPC odlišné, takže nelze bezmyšlenkovitě přejímat jednotlivé teorie, ale hledání určitých analogií je jistě smysluplné. Asi největší rozdíl je v povaze “vedlejších” produktů vznikajících během hydratačních reakcí, čímž jsou zde myšleny vlastně všechny ostatní hydráty krom CSH fáze, zejména pak kalciumaluminátové fáze a portlandit. Řada organických molekul tak může hydrataci OPC zpomalovat například tím, že zpomaluje tvorbu portlanditu, čímž zabráňuje dalšímu rozpouštění C_3S , a tedy tvorbě CSH gelu.



Obr. 74. Vliv hexylenglykolu na koncentrace vybraných prvků v pórovém roztoku AAS (4 % Na_2O , uložení v autogenních podmínkách při 25 °C)

Vzhledem k tomu, že koncentrace vápenatých iontů v pórovém roztoku nebyla během prvních 30 minut přítomností hexylenglykolu snížena, nezdá se pravděpodobné, že by zmiňovaná přísada zpomalovala rozpouštění strusky. Pravděpodobněji se jeví tvorba komplexů s vápenatými ionty, což by omezovalo rozsah jejich reakcí s ionty křemičitanovými. To by vysvětlovalo následný pomalejší pokles v koncentraci vápenatých iontů v pórovém roztoku. Reakce přísad s vápenatými ionty by tak mohla zabráňovat jak nukleaci, tak i růstu zárodků.

Aby ke zmiňovaným reakcím mohlo docházet, musely by se hydroxylové skupiny organických molekul deprotonovat. Do hry se tak dostává další faktor, kterým je kyselost jednotlivých alkoholů. Ani ta však rozdílný vliv různých molekul na hydrataci AAS zcela neobjasňuje, neboť například ethylenglykol je kyselejší než ethanol ($pK_a = 14,8$ vs. $pK_a = 16$ ve vodném prostředí) [142], a přesto nemá zdaleka tak obrovský vliv na hydrataci AAS. Mezi nejsilnější retardéry patří krom ethanolu také izopropylalkohol a 2-ethylaminoethanol, což jsou všechno látky obsahující jednu hydroxylovou skupinu (2-EAE obsahuje i aminoskupinu), zatímco odpovídající glykoly s výrazně menšími retardačními účinky, ethylenglykol i propylenglykol, obsahují hydroxylové skupiny dvě. Pokud by se tedy například molekula ethanolu navázala na vápenatý iont rostoucího zárodka, nemůže v daném místě zárodek dále růst, zatímco v případě molekuly ethylenglykolu by bylo možné navázání dalšího vápenatého iontu na druhou hydroxylovou skupinu a následný další růst vznikajícího hydrátu by tedy nebyl tolik omezen. Pravdou ale je, že výrazné retardační účinky měly i některé dioly, vůbec největší z nich 1,4-butandiol a z řady ethylenglykolů PEG200, takže ani tato teorie není zcela jednoznačná. V tom, že retardační účinky diolů výrazně závisejí na molekulové hmotnosti, by mohly hrát roli také konformační změny. Ty by pak umožňovaly účinnější komplexaci vápenatých iontů v roztoku.

Bez hlubšího prozkoumání jsou bohužel všechny uvedené teorie zpomalování hydratace AAS organickými molekulami pouze spekulacemi. Snad tedy poslouží alespoň jako dobrý odrazový můstek pro další práci. Otázkou také zůstává vliv organických molekul nejen v souvislosti s kationty přítomnými v roztoku, ale také to, jestli neovlivňují chování iontů křemičitanových, např. zda nezpůsobují jejich kondenzace atd.

5.4.9 Shrnutí

Primárním cílem této kapitoly bylo zkoušení vlivu organických přísad na smrštění a tlakové pevnosti malt na bázi AAS. Ačkoli bylo smrštění vysycháním prostřednictvím organických přísad při 4 % Na_2O výrazně sníženo, nelze vzhledem ke kontextu vývoje ostatních vlastností takové výsledky považovat za nějak přelomové. Vše totiž nasvědčuje tomu, že ono smrštění bylo sníženo především za cenu drastického poklesu mechanických vlastností, respektive tím, že přísady i v relativně malých dávkách okolo 1–2 % zásadním způsobem zpomalují hydrataci AAS, v důsledku čehož je výrazně omezena tvorba pojivové fáze během prvních dní a tím také nárůst užitečných vlastností materiálů na bázi AAS. V takových případech je tedy snížení smrštění vykoupeno příliš drazo, než aby bylo možné přísady efektivně použít. Jejich retardační účinky lze potlačit zvýšením dávky vodního skla, nicméně spolu s tím je třeba počítat i s poklesem jejich účinnosti co do snižování smrštění. V souvislosti s účinností přísad v AAS v závislosti na různých faktorech byla v návaznosti na tuto disertační práci vypsána práce bakalářská [139] i dvě diplomové práce [143; 144].

Studium role organických přísad při hydrataci AAS je však velmi zajímavé z vědeckého hlediska, neboť kromě výrazného oddálení třetího hydratačního píku tyto sloučeniny často způsobují výrazný pokles intenzity píku druhého a jeho rozdělení na dva částečně se překrývající píky. Obecně je pozorovaný trend takový, že čím nižší intenzitu tento dvojpík má, tím více je třetí hlavní hydratační pík oddálen. Na základě toho se tedy zdá, že snížená intenzita tvorby primárního CASH gelu, jež byla potvrzena krom kalorimetrie také pozorováním na SEM a křivkami z MIP, vede také ke zpoždění ve tvorbě sekundárního CASH gelu.

Nejvýraznější vliv na hydrataci měly ze zkoušených chemikálií jednoduché alkoholy (ethanol, izopropylalkohol) a dioly s molární hmotností v intervalu přibližně 90–200 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nižší dioly (EG, PPG) ovlivnily hydrataci AAS méně. Vůbec nejmenší vliv ale měly jejich polymery s molární hmotností vyšší než 400 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, resp. 200 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Při vzájemném srovnání EG a PPG pak druhý jmenovaný ovlivňuje kalorimetrické křivky méně, a proto by potenciálně mohl být vhodný pro AAS. Ostatně dosud publikované výsledky vhodnost přísad na bázi PPG pro snižování smrštění AAS také naznačují. Posledním ze studovaných polymerů byl polyethylenglykol(methyl)ether a také ten neměl na hydrataci AAS výrazný vliv.

Konkrétní děje, které stojí za tak zásadním vlivem některých organických látek na hydrataci, však prozatím zůstávají zahaleny tajemstvím, ovšem jejich pochopení by mohlo vnést více světla také do hydratačních procesů AAS obecně, v nepřítomnosti těchto sloučenin. To si však vyžádá rozsáhlejší základní výzkum, který je plánovaný v rámci projektu GA17-03670S.

5.5 Přehled vybraných betonů a jejich vlastností

Touto kapitolou se uzavírá pomyslný kruh, jež jsme v rámci této disertační práce započali analýzami složení technologických kalů a který pokračoval studováním vlivu různých parametrů na vlastnosti AAS past a malt na bázi strusky aktivované vodním sklem. Nyní se tedy dostáváme k betonům, kde již byly jako alkalický aktivátor použity právě technologické kaly po výrobě vodního skla. Stejně jako u vodního skla, také u kalů bylo voleno jejich dávkování pomocí přepočtu obsaženého Na_2O na hmotnost strusky, přičemž u drtivé většiny betonů se jednalo o 8 % Na_2O .

Kromě poznatků získaných v průběhu řešení této disertační práce zde byly využity také některá zjištění z dalších souběžně řešených závěrečných prací, například z bakalářské práce Markéty Langové [145], kde byl jako nejvhodnější plastifikátor vybrán CHRYSO[®] Plast460 na bázi lignosulfonanů, s nímž bylo při vývoji betonů pracováno, a diplomové práce Martina Šafáře [146]. Skládaly se tak střípky do mozaiky řešeného projektu TG1010054, který byl právě na vývoj bezcementových betonů zaměřen.

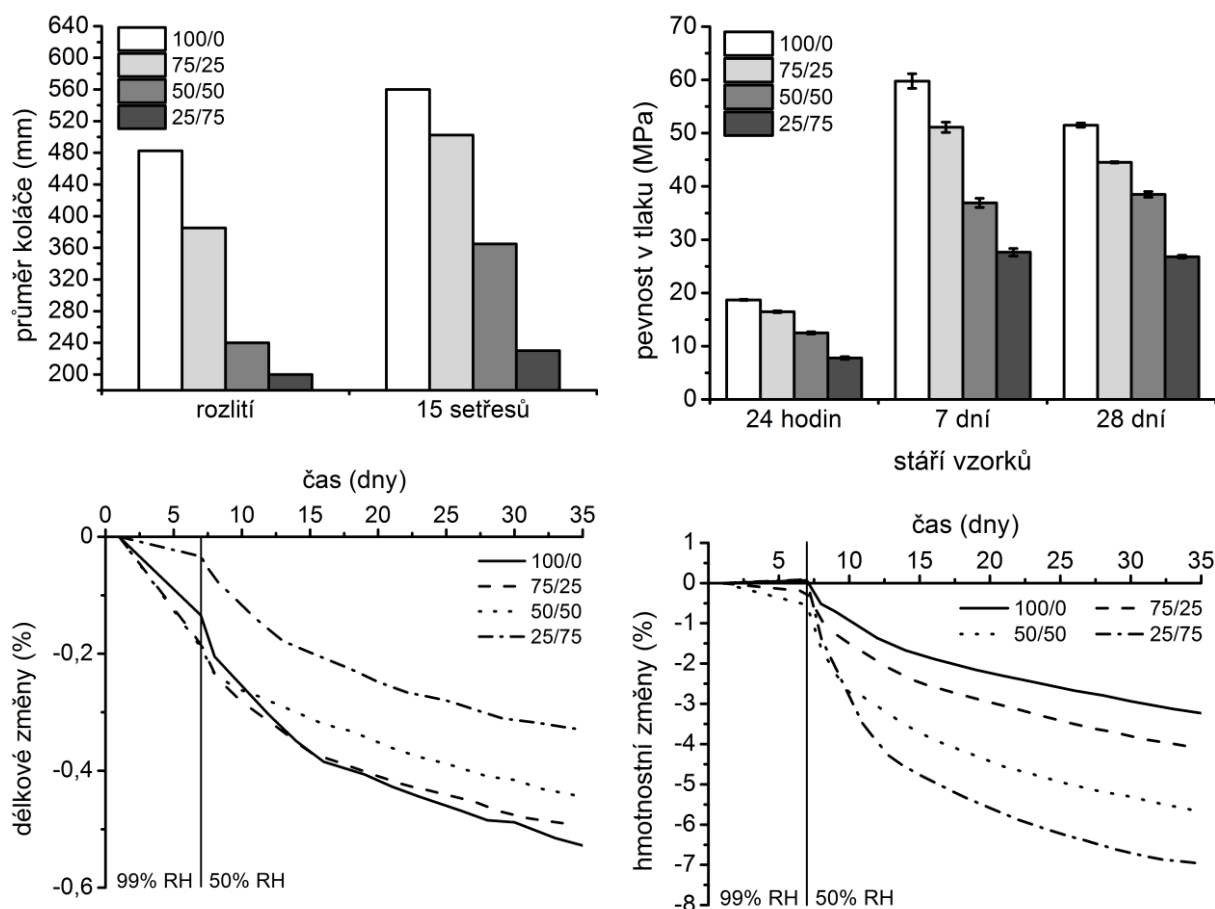
Jednotlivé podkapitoly jsou rozděleny podle hlavních rysů navrhovaných betonů. První část se zabývá betony s náhradou strusky popílkem, druhá část betony s náhradou strusky cementářskými odpraškami, v části třetí bylo ještě snahou spojit pozitivní přínosy obou těchto příměsí a byly připravovány betony obsahující popílek i odprašky, a konečně čtvrtá část shrnuje výsledky z poloprovozních zkoušek vybraných betonů. Zatímco v první části bylo snahou betonové vzorky ošetřovat do sedmého dne ve vlhkém vzduchu, s přechodem k cementářským odpraškám byly betony ihned po odformování vystaveny laboratorní atmosféře.

5.5.1 Betony na bázi AAS a vysokoteplotního popílku

V prvních připravených betonech byla zvolena tradiční cesta částečné náhrady strusky popílkem. Z *Obr. 75* je patrné, že se více méně potvrdily výsledky z kap. 5.3. Jednak nebyla účinnost popílku jakožto protismršťovací příměsí při 8 % Na_2O příliš závratná, jednak popílek snižoval tlakové pevnosti i zpracovatelnost a také zvyšoval hmotnostní úbytky při vysychání. Nejen u *Obr. 75*, ale i u některých dalších grafů může být poněkud překvapivý trend ve smrštění při uložení ve vlhkém vzduchu o 99% relativní vlhkosti. Zde je třeba podotknout, že vzhledem ke konstrukci zracích van, kde bylo toto ošetřování prováděno, bohužel nelze zaručit dostatečnou a stejnoměrnou vlhkost ve všech místech, což zejména u vzorků uložených blíže k víku vedlo k jejich vysychání i během tohoto období, jak naznačují grafy hmotnostních úbytků. Dalším faktorem, který by délkové změny v tomto období mohl ovlivnit, může být rozdílné autogenní smrštění zkoušených betonů. Není to však případ *Obr. 75*, neboť s rostoucím zastoupením popílku lze očekávat pokles autogenního smrštění.

Pojďme se však ještě věnovat tlakovým pevnostem, kde za pozornost stojí to, že u betonů s obsahem popílku do 25 % pojiva byl po jejich vystavení laboratorní atmosféře zaznamenán pokles pevností v čase, zatímco u betonů s 50 a 75 % popílku pevnosti mírně narostly. Důvodem pravděpodobně je, ač to není ze smršťovacích křivek vidět, částečné omezení tvorby trhlin těchto betonů. Tento faktor sehrál zásadní roli pro výběr poměru struska/popílek do další práce. Jednalo se o poměr 50/50, neboť při 75 % popílku sice bylo smrštění výrazně

nižší, avšak na úkor tlakových pevností a zpracovatelnosti. Zlepšení zpracovatelnosti bylo do budoucna jedním ze zásadních bodů, neboť to z praktického hlediska bylo žádoucí.

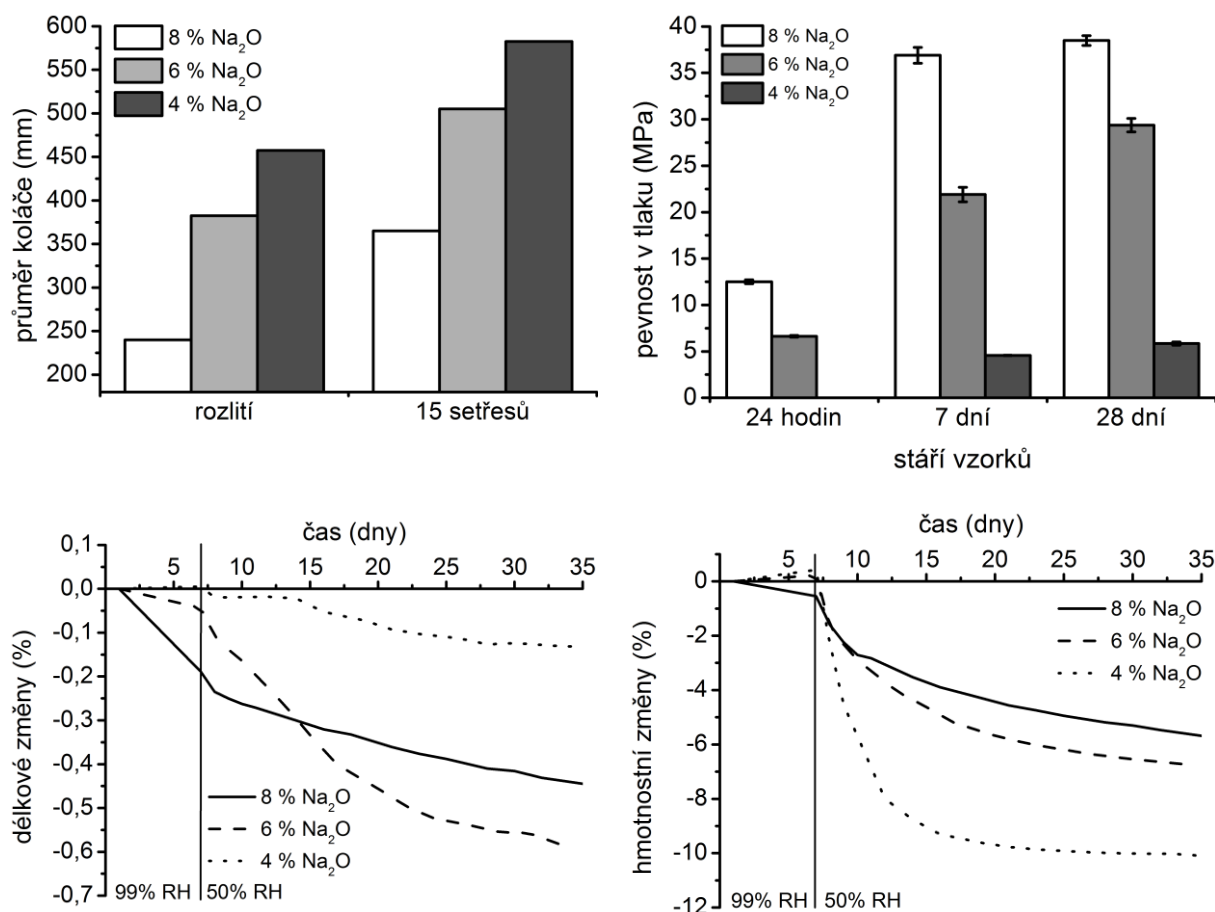


Obr. 75. Vliv popílku na vlastnosti AAS betonů (8 % Na_2O , $w/b = 0,46$, kamenivo : pojivo = 3 : 1)

U struskopopílkových betonů byl dále studován vliv dávky aktivátoru (Obr. 76), ovšem zde se potvrdily předpoklady z předcházejících kapitol této práce, že tím budou trpět tlakové pevnosti. Rozdíl zde byl ještě daleko markantnější než u maltových vzorků obsahujících pouze strusku, kde u dávek 6 a 8 % Na_2O byly rozdíly v pevnostech jen minimální, zatímco zde u betonů poklesly při snížení dávky kalů na 6 % Na_2O počáteční pevnosti na polovinu. Na tomto rozdílu v pevnostech malt a betonů se může podílet to, že v betonech byla struska z 50 % nahrazena popílkem, k jehož výraznější aktivaci je třeba vyšších dávek aktivátoru. Mimo to ještě došlo k podstatnému zvýšení smrštění, a i proto nebyl takový beton vyhovující, stejně jako beton se 4 % Na_2O . Tento se sice v rámci doby měření smrští o 70 % méně než beton s 8 % Na_2O , ovšem zdejší pokles smrštění byl opět spjat s drastickým snížením tlakových pevností, které dokonce nebyly po 24 hodinách dostupným lisem vůbec měřitelné a vzhledem k rychlému vysychání nemohly pořádně narůst ani z dlouhodobějšího hlediska.

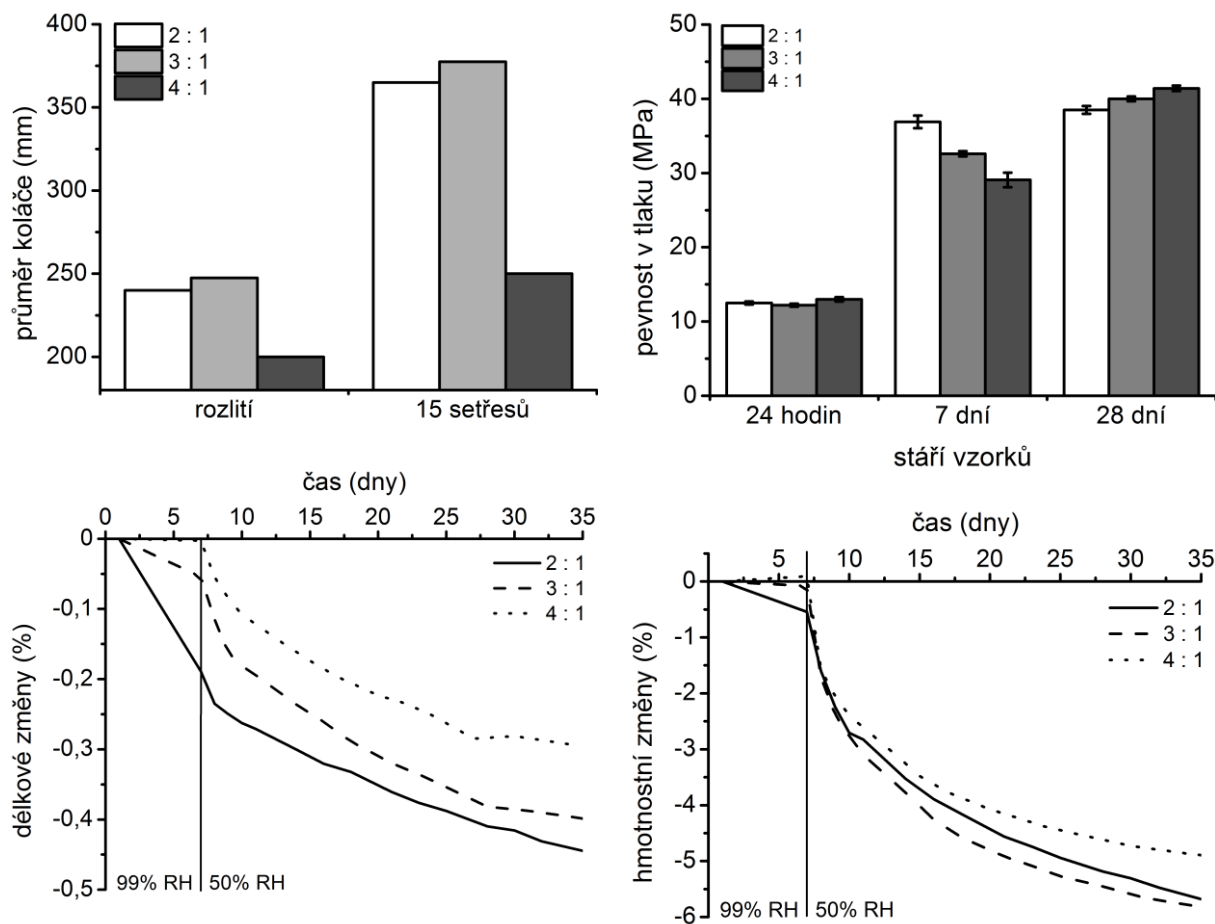
Jediným hmatatelnějším pozitivem bylo překvapivé zlepšování zpracovatelnosti s klesající dávkou aktivátoru, neboť to bylo v rozporu s výsledky z kap. 5.2.1. Možnými příčinami by mohlo být jednak odlišné složení pojiva, tedy u betonů vysoký obsah popílku, který je za podmínek míchání výrazněji hůře rozpustný než struska, takže převládá příspěvek vyšší

viskozity u koncentrovanějšího roztoku vodního skla, a jednak přítomnost pevného podílu v technologických kálech. Ačkoli bylo o dávku pevného podílu z kalů sníženo množství přidaného písku, mohly se zde na zpracovatelnosti technologické kaly podepsat tím, že je v nich obsažený pevný podíl výrazně jemnější než přidávaný písek a že jsou částice kalů velmi porézní. Zejména vzhledem k tlakovým pevnostem však bylo dále pracováno opět s dávkou technologických kalů odpovídající 8 % Na_2O .



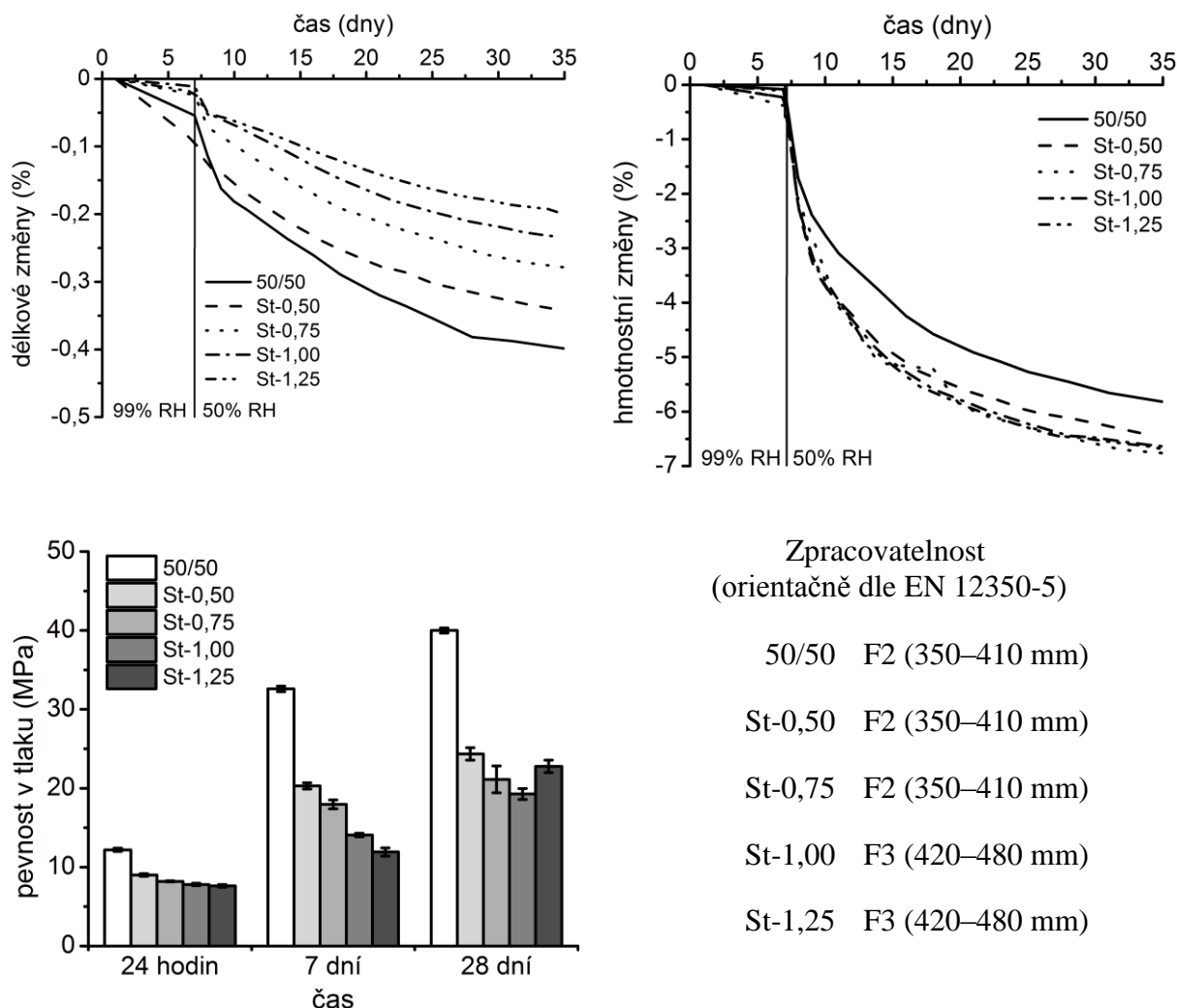
Obr. 76. Vliv dávky aktivátoru na vlastnosti alkalicky aktivovaných struskopopílkových betonů (struska/popílek = 50/50, kamenivo : pojivo = 3 : 1, w/b = 0,45)

Další možností, jak snížit smrštění vyvíjených betonů, bylo navýšení dávky kameniva oproti pojivu. Dosud byla hodnota tohoto poměru rovna 2 : 1 (objemově!), a tak zde byl poměrně široký prostor k úpravám, jež zmiňovaný poměr zvyšovaly na hodnoty 3 : 1 a 4 : 1. Z Obr. 77 je patrné, že zvyšující se dávka kameniva vedla k poklesu smrštění při současném zachování či mírném zvýšení tlakových pevností z dlouhodobějšího hlediska. Vyšší dávka kameniva na úkor pojiva navíc znamená zlevňování betonu. Naopak nevýhodné je zhoršování zpracovatelnosti, což byl také důvod, proč byl pro další práci vybrán poměr kameniva ku pojivu 3 : 1, přestože nejnižší smrštění i nejvyšší tlakové pevnosti byly naměřeny u poměru 4 : 1.



Obr. 77. Vliv objemového poměru kameniva a pojiva na vlastnosti alkalicky aktivovaných struskopopílkových betonů (struska/popílek = 50/50, 8 % Na_2O , w/b = 0,45)

Za účelem ještě výrazněji snížit smrštění, resp. potlačit tvorbu trhlin byl dále vyšetřován vliv přídavku protismršťovací přísady. Jednalo se o přísadu Stachement AC600, neboť jej bylo k dispozici dostatečně velké množství a navíc, jak je patrné i z Obr. 78, mírně zlepšoval zpracovatelnost AAS/FA betonů. Dosažené výsledky dále ukazují, že se vzrůstající dávkou Stachementu postupně klesalo smrštění betonů, ale také tlakové pevnosti. Ty však, na rozdíl od smrštění, nejvýrazněji poklesly již při 0,5% přídavku Stachementu a dále klesaly jen mírně, pokud vůbec. Z toho vyplývá, že pokud už se rozhodneme Stachement přidávat, je s přihlédnutím k pevnostem, zpracovatelnosti a smrštění výhodnější činit tak spíše ve větších dávkách. Na druhou stranu tím ale velmi výrazně stoupá cena surovin pro výrobu takového betonu, vždyť 1% dávka Stachementu ji přibližně zdvojnásobí, počítáme-li cenu kalů jako nulovou. Přesto byl právě beton s tímto přídavkem vybrán jako nejideálnější, neboť se tím podařilo snížit riziko vzniku trhlin na minimum.



Obr. 78. Vliv přídavku Stachementu AC600 na vlastnosti AAS/FA betonů
(struska/popílek = 50/50, 8 %, w/b = 0,50)

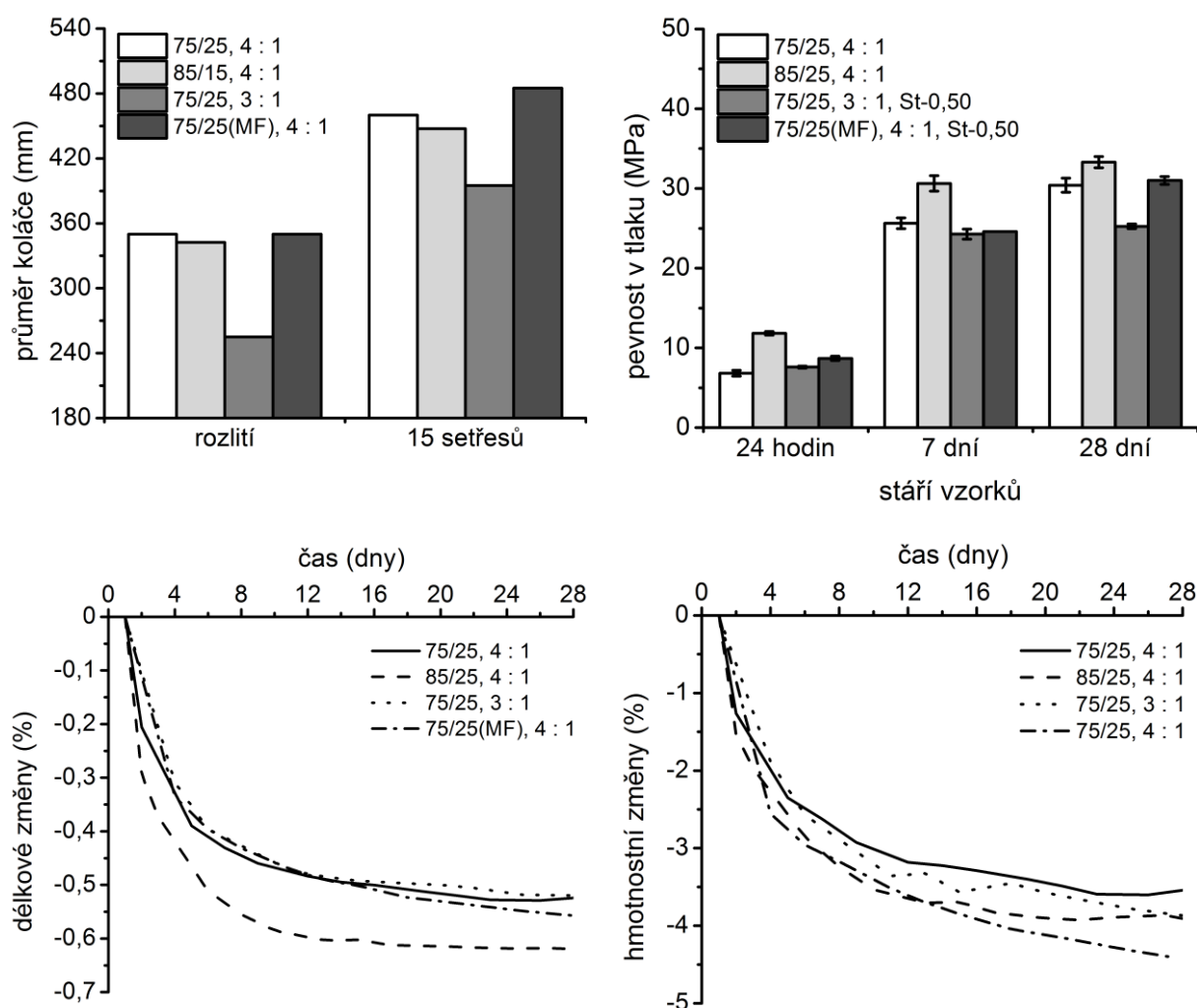
Posledními výsledky tedy můžeme uzavřít kapitolu týkající se betonů na bázi alkalicky aktivované strusky a popílku, u nichž bylo prostřednictvím zvýšení poměru kameniva a pojiva, ale také použitím komerčně dostupné protismršťovací přísady sníženo smrštění o více než 50 %. V podobném duchu docházelo také k poklesu tlakových pevností těchto betonů, nicméně se podařilo odstranit nepříjemný trend pozorovaný u betonů s vysokým obsahem strusky v pojivu, kdy jejich pevnosti po ukončení ošetřování ve vlhkém vzduchu klesaly. S tím souvisí také zamezení vzniku trhlin, což je další důležitý faktor pro použitelnost těchto betonů. Jako největší problém použití popílku tedy bylo shledáno velmi výrazné zhoršování zpracovatelnosti, což se do určité míry podařilo vykompenzovat právě použitím organických přísad, ať už plastifikátoru CHRYSO[®]Plast460 nebo protismršťovací přísady Stachement AC600.

5.5.2 Betony na bázi AAS a cementářských odprašků

Jak již bylo předesláno, vedle popílků byly pro přípravu betonů na bázi AAS využívány také by-passové cementářské odprašky. V tomto případě již nebyly studovány série vzorků s měnícím se pouze jedním parametrem, ale měnilo se jich často více. Jak ukazuje Obr. 79,

jednalo se o poměr kameniva a pojiva (3 : 1 a 4 : 1), přítomnost Stachementu (0 nebo 0,5 %), dávku odprašků (15 a 25 %) a dokonce i o formu přídavku odprašků, které byly v jednom z případů přidány ve formě mikrofileru (příloha č. 2). Hmotnost přidaného mikrofileru byla rozpočítána tak, aby hmotnost obsažených odprašků nahradila požadované množství strusky a o ostatní vnesené podíly mikrofileru byl ponížěn přírůstek písku (frakce 0/4).

Z Obr. 79 je patrné, že zmiňované změny v recepturách betonů nevedly k příliš velkým výkyvům sledovaných parametrů. Jediným v tomto smyslu vybočujícím výsledkem je výrazně horší zpracovatelnost betonu s 25% náhradou strusky odpraškami, poměrem kameniva a pojiva 3 : 1 a 0,5% přídavkem Stachementu, kde byla navíc předpokládána zpracovatelnost nejlepší. U tohoto betonu však byla použita jiná šarže odprašků než u ostatních uvedených v daném grafu, takže snad rozdílnost v jejich složení, popř. nějaká náhodná chyba mohou být důvody tohoto neočekávaného výsledku. Z porovnání parametrů betonů s 15% a 25% přídavkem odprašků je patrné, že s nižší dávkou odprašků má beton sice vyšší tlakové pevnosti, ovšem také smrštění a rovněž více praskal.

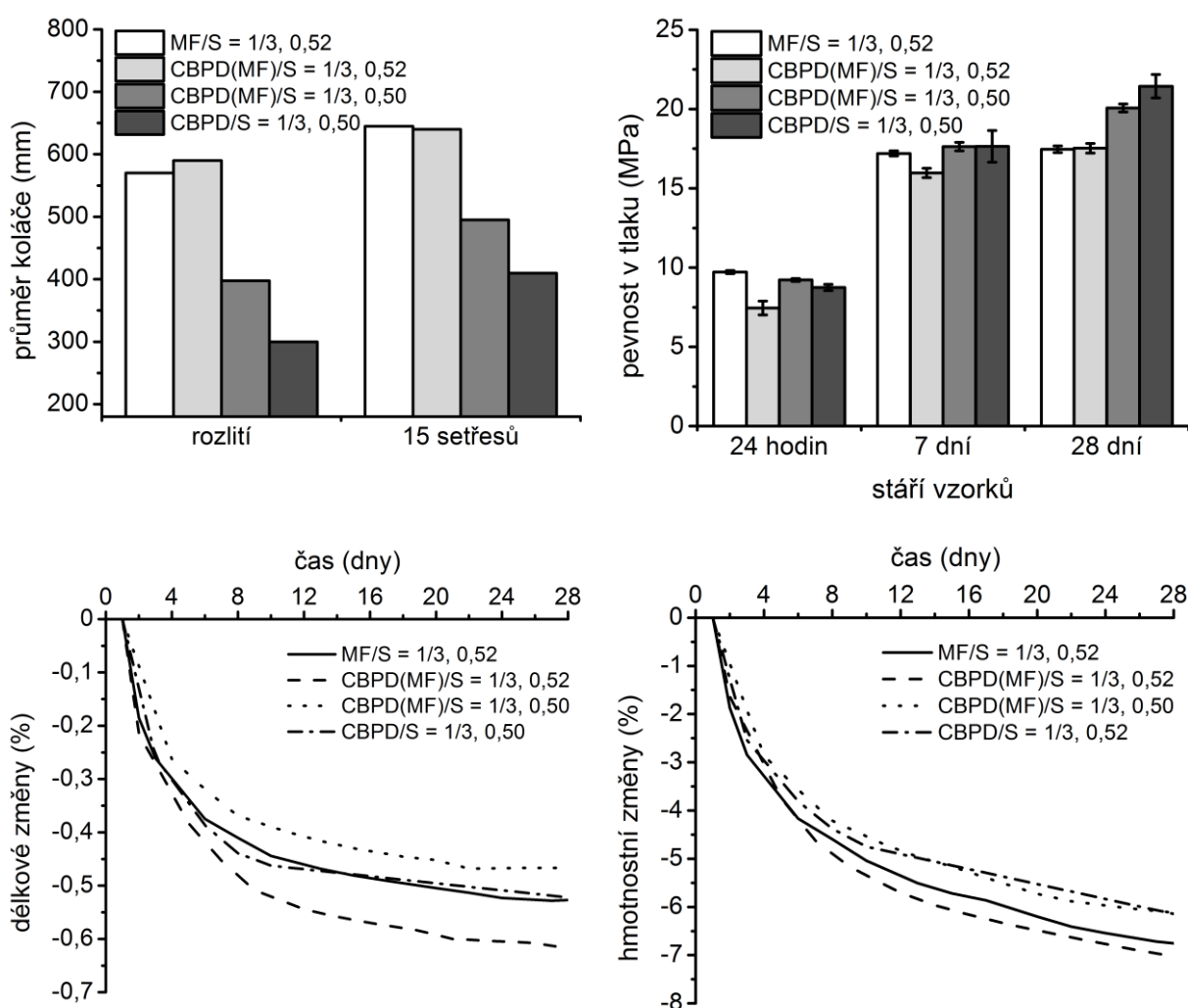


Obr. 79. Porovnání parametrů betonů na bázi AAS a cementářských odprašků (8 % Na₂O, w/b = 0,45)

Jako nejvhodnější struskoodpraškový beton byl tedy vybrán beton s poměrem kameniva a pojiva 4 : 1, 25% náhradou strusky odprašky a 0,5% dávkou protismršťovací přísady. Za povšimnutí stojí fakt, že smrštění těchto betonů bylo ve srovnání s popílkovými výrazně vyšší, nicméně navzdory tomu nevykazovaly struskoodpraškové betony během vysychání příliš velkou tendenci ke tvorbě trhlin. S největší pravděpodobností je to způsobeno expanzivními účinky odprašků během prvních 24 hodin, jak je to komentováno již v kap. 5.3.

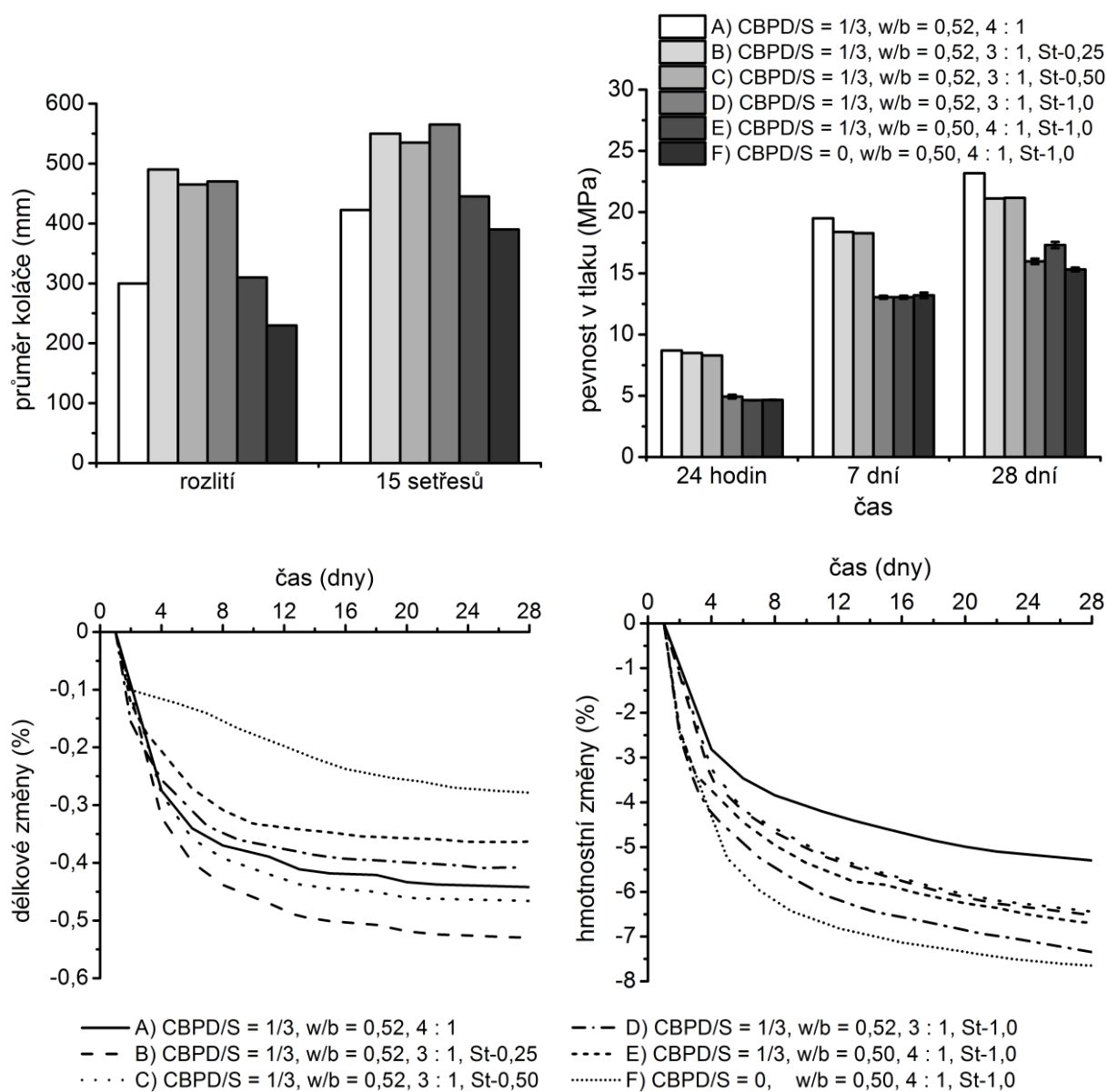
5.5.3 Ternární alkalicky aktivované betony

Vzhledem k tomu, že popílek a odprašky působí proti smrštění AAS odlišnými mechanismy, naskýtal se myšlenka obě tyto příměsi zkombinovat, což by mohlo umožnit ještě výraznější snížení smrštění a případně úplné odstranění protismršťovací přísady, která jednak působí značný pokles pevností, ale také betony výrazně zdražuje. Mimo to bylo od odprašků očekáváno také zlepšení zpracovatelnosti, jež byla právě u popílkových betonů velký problém, který sice lze řešit zvýšením vodního součinitele, ale je třeba počítat se snížením pevností a zvýšením smrštění.



Obr. 80. Vliv vodního součinitele a přídavku CBPD v různé formě a dávce na vlastnosti AASFA betonů (struska/popílek = 50/50, 8 % Na₂O)

Vycházelo se ze slibné receptury betonu s dávkou kalů odpovídající 8 % Na_2O , poměrem strusky a popílku 50/50, kameniva a pojiva 3 : 1, ovšem zpočátku bez přidavku protismršťovací přísady. Odprašky ale již nebyly přidávány jako částečná náhrada strusky, nýbrž jako částečná náhrada kameniva, konkrétně frakce 0/4, a to zejména z důvodu toho, aby již dále neklesalo množství strusky v betonu, jelikož by tím trpěly pevnosti a další užité vlastnosti. Opět byly odprašky přidávány jak ve formě mikrofileru, protože pouze ten byl v době provádění některých experimentů dostupný, tak následně samostatně. Jejich dávka při tom byla volena obdobně jako v předcházející kapitole, tedy tak, aby hodnota poměru dávky strusky a odprašků či mikrofileru byla přibližně 3/1. Označení v *Obr. 80* MF/S tedy znamená, že hmotnostní poměr mikrofileru jako takového a strusky činil 1/3, zatímco v betonech s označením CBPD(MF)/S byla dávka mikrofileru taková, aby hmotnostní poměr v něm obsažených odprašků a strusky činil 1/3.

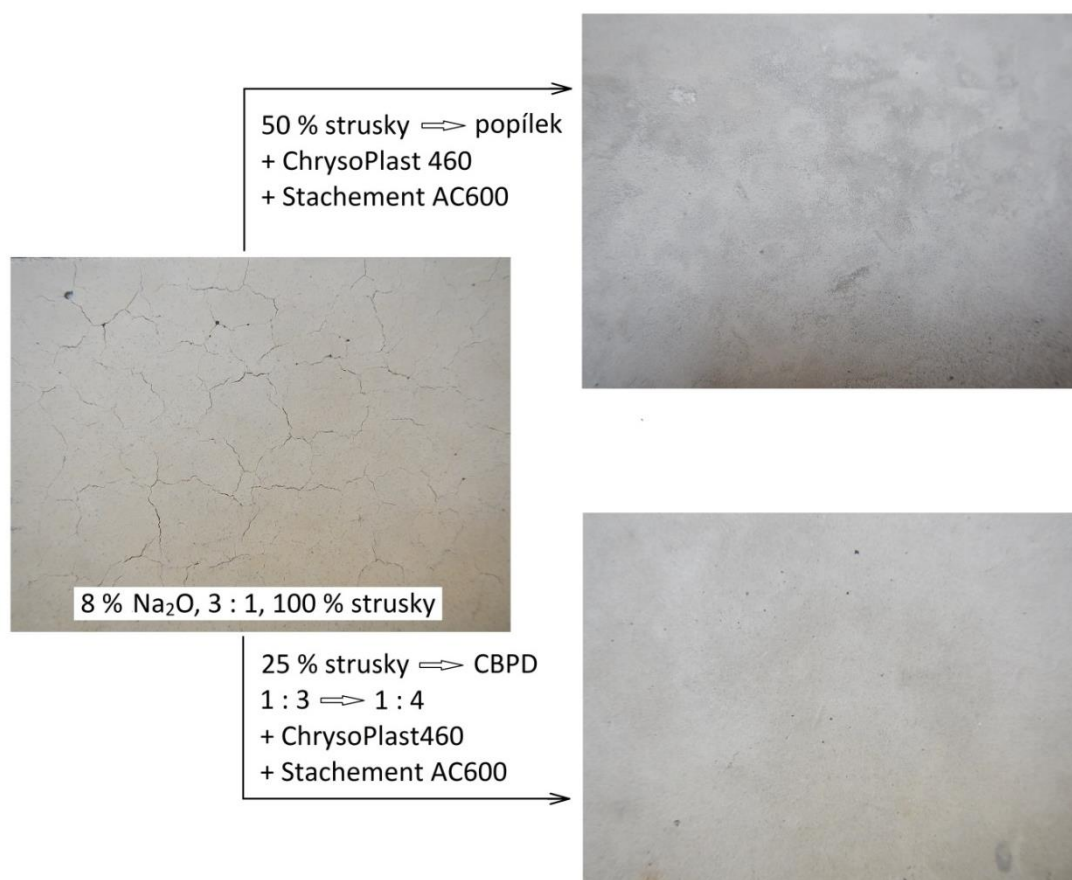


Obr. 81. Vliv přidavků odprašků, vodního součinitele, objemového poměru kameniva a pojiva a přítomnosti přísady Stachement AC600 na vybrané vlastnosti AASFA betonů (struska/popílek = 50/50, 8 % Na_2O)

První sadu výsledků shrnuje *Obr. 80*, odkud je patrné, že vyšší dávka mikrofileru a současně nižší vodní součinitel (srovnáme-li mezi sebou betony v legendě na prvním a třetím místě) vedou k poklesu smrštění bez negativního ovlivnění tlakových pevností. Obdobný trend u vodního součinitele byl pozorován i u odpraškových betonů. Při snížení vodního součinitele je však třeba počítat s určitým poklesem zpracovatelnosti.

Prezentované výsledky prvotních ternárních betonů pak byly dále rozváděny ve smyslu zvýšení poměru kameniva a pojiva a přidavku protismršťovací přísady (*Obr. 81*). Jako nejlepší změnou z hlediska tlakových pevností i smrštění je zvýšení poměru kameniva a pojiva (beton A), nebo 0,5% přidavek Stachementu (počítáno pouze na hmotnost strusky, beton C). Nižší dávka Stachementu (beton B) nevede ke znatelnému snížení smrštění betonů, což sice jeho vyšší přidavek ano (beton D), avšak současně s tím již prudce klesají tlakové pevnosti. Jejich hodnoty pro beton D se již nepodařilo navýšit zvýšením poměru kameniva a pojiva (beton E), a to překvapivě ani v kombinaci s úplným odstraněním odprašků z receptury (beton F), ačkoli se v posledních dvou případech alespoň podařilo dále snížit smrštění. Nevýhoda vyššího poměru kameniva a pojiva je však zhoršení zpracovatelnosti.

Navzdory původním očekáváním ale ternární betony nedosahovaly lepších vlastností než betony binární, a proto byly pro poloprovozní zkoušky voleny dvě receptury, z nichž jedna v rámci pojiva obsahovala pouze strusku s popílkem a druhá pouze strusku a odprašky. U obou těchto betonů se podařilo omezit tvorbu trhlin na minimum, jak ukazuje *Obr. 82*.



Obr. 82 Omezení tvorby okem viditelných trhlin na povrchu betonových trámů částečnou náhradou strusky popílkem a dalšími změnami ve složení

5.6 Poloprovozní zkoušky

Výše popisovaný vývoj betonů na bázi AAS vyvrcholil poloprovozními zkouškami ve společnosti ŽPSV, konkrétně v závodu v Uherském Ostrohu. Pro tento účel byly jako nejvhodnější vybrány dva betony, jeden s náhradou strusky popílkem (FA beton) a jeden odprašky (CKD beton). Jejich receptury uvádí *Tab. 4*.

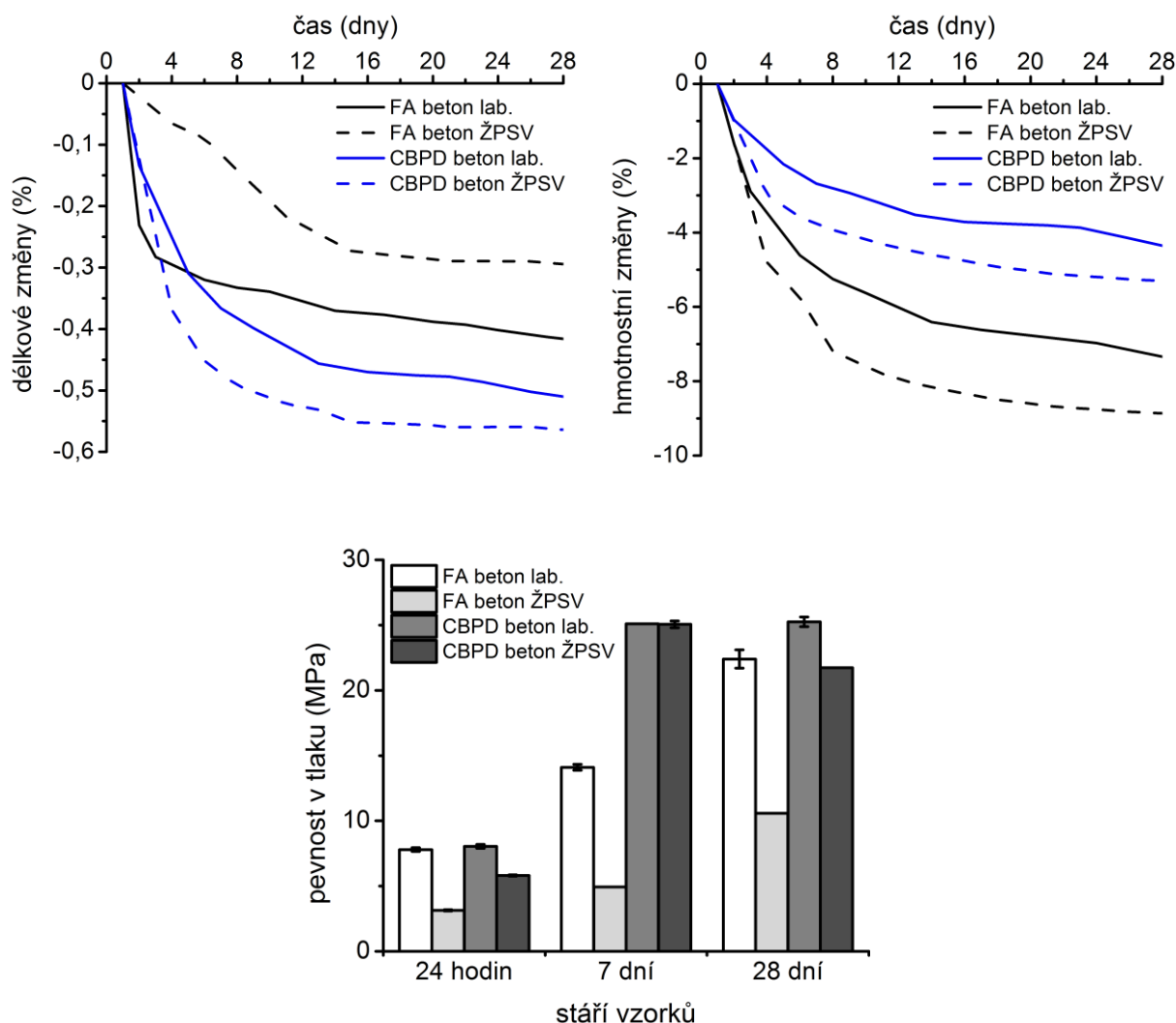
Tab. 4. Receptury betonů (1 m^3) určených k míchání v poloprovozních podmínkách za předpokladu nasyceného povrchově suchého kameniva (NPSK)

parametr/označení betonu		CBPD beton		FA beton	
		hmotnost (kg)	poznámka	hmotnost (kg)	poznámka
pojivo	struska	297	75 %	233	50 %
	popílek	0	0 %	233	50 %
	odprašky	99	25 %	0	0 %
aktivátor	technol. kaly	415	8 % Na_2O	487	8 % Na_2O
kamenivo	0/4	387	poměr	212	poměr
	4/8	420	k pojivu	395	k pojivu
	8/16	585	4 : 1	550	3 : 1
kapalné složky	voda	109	w/b = 0,49	148	w/b = 0,52
	ChrysoPlast460	0,79	0,2 %	0,93	0,2 %
	Stachement	1,98	0,5 %	4,65	1,0 %
	AC600				

Dlužno podotknout, že reálné složení betonů bylo v obou případech od hodnot uvedených v *Tab. 4* odlišné, což mělo zvláště u FA betonu fatální následky na jeho výsledné vlastnosti. Výzkumný tým tím však získal velmi cenné zkušenosti stran úskalí výroby betonů v praxi a nový náhled na řešenou problematiku. Pes byl zakopán zejména v rozdílném postupu míchání v laboratoři a v průmyslu. Ukázalo se totiž, že v laboratoři obvyklý postup přidavku pojiva do kapalné fáze na počátku míchání není z důvodu netěsností míchačky se spodní výpustí možný. Konkrétně to u FA betonu, jenž byl míchán jako první, znamenalo, že při snaze připravit aktivační suspenzi rozmícháním technologických kalů ve vodě došlo k úniku značného množství kapalné fáze.

Výsledný beton tak obsahoval výrazně méně aktivátoru, než bylo navrženo, v důsledku čehož byl vývoj jeho tlakových pevností příliš pomalý. Bez dalšího ošetřování tedy došlo k vyschnutí FA betonu dříve, než mohly hodnoty jeho tlakových pevností narůst, takže se z dlouhodobého hlediska pohybovaly pouze kolem 10 MPa, jak je patrné z *Obr. 83*, zatímco tlakové pevnosti odpovídajícího betonu připraveného v laboratoři a uloženého taktéž na vzduchu v laboratorních podmínkách dosahovaly po 28 dnech přibližně 22 MPa. I přes zmiňovaný problém měl onen beton namíchaný v poloprovozu slušný pevností potenciál, pokud by ovšem byl vhodně ošetřován. Dokazuje to experiment s jednou betonovou krychlí, jež byla v době mezi 7. a 28. dnem stáří ošetřována ponořením pod vodou a po skončení

tohoto cyklu dosáhla téměř 27 MPa. Z tohoto pohledu je možné, že reálné pevnosti prvku dělicí stěny byly/jsou vyšší, než jaké byly naměřeny na souběžně připravených krychlích, neboť jednak se v nich mohla udržet déle vlhkost nezbytná pro hydratační reakce a jednak mohlo k jejich „reaktivaci“ dojít v průběhu deštivých dnů, pokud tedy nedošlo k vyplavení alkalického aktivátoru. Přírodní vlivy však mohly vést i ke snížení mechanických vlastností (nejen) těchto betonů, ať už například opakující se vysychání a vlhnutí, zmrazování a rozmrazování, karbonatace atd.



Obr. 83. Vývoj vybraných vlastností vyvinutých AASFA a AASCBPD betonů v čase a v závislosti na místě jejich přípravy

V případě CBPD betonu již byl postup míchání upraven tak, aby k úniku aktivátoru nedošlo. K mírné odchylce od napočítaných hodnot došlo pouze vlivem toho, že bylo do míchačky obsluhou omylem přisypáno o 40 kg písku více, takže byl následně o toto množství ponížěn přírůstek frakce 4/8. S tím souvisel také malý přírůstek vody za účelem zlepšení zpracovatelnosti. Tyto vzniklou situaci vynucené úpravy však nebyly zásadního charakteru a i díky tomu se tlakové pevnosti pohybovaly okolo očekávaných hodnot, nebo těsně pod nimi ve všech zkoušených stářích (Obr. 83), ačkoli svého maxima dosáhly již po sedmi dnech, aby následně mírně poklesly. Tento pokles je pravděpodobně spojen se smrštěním, jež mohlo být

zvýšeno mírně zvýšeným vodním součinitelem, třebaže na povrchu laboratorně ošetřovaných vzorků nebyly na první pohled trhlinky patrné.

Z obou těchto betonů byly v rámci poloprovozních zkoušek vyrobeny prvky dělicích stěn (*Obr. 84 a Obr. 85*). Z výše popsaných důvodů se nepodařilo prvek na bázi FA betonu zcela úspěšně odformovat, avšak lze předpokládat, že v případě správného míchacího postupu by jeho výroba byla úspěšná. Dokládá to prvek na bázi CBPD betonu, jehož mechanické vlastnosti byly pro úspěšné odformování dostatečně vysoké, a to i přes malé úpravy v receptuře při navažování do míchačky. Na prvku vyrobeném z FA betonu lze pozorovat četné výkvěty, což je další z negativních vlastností AAM. Jak bylo během experimentů pozorováno, k jejich tvorbě dochází nejvíce právě u vzorků s nízkými mechanickými parametry, což je i případ FA betonu vyrobeného v poloprovozu. Oba prvky dělicích stěn byly ponechány na pospas přírodním vlivům k dalšímu zkoumání jejich vlastností z dlouhodobého hlediska.



Obr. 84. Celkový pohled na prvky dělicích stěn vyrobených z betonů na bázi AAS (CBPD beton vlevo, FA beton vpravo)



*Obr. 85. Detail prvků dělicích stěn vyrobených z betonů na bázi AAS
(CBPD beton nahoře, FA beton dole)*

Krom prvků dělicích stěn byla z betonů stejné receptury připravována také zatravnovací a zámková dlažba včetně obrubníků (*Obr. 86*). Jednalo se sice o laboratorní práci, nicméně vzhledem k záměru doplnění obrazové galerie z poloprovozních zkoušek a vyrobených prvků dělicích stěn jsou tyto laboratorně připravené produkty uvedeny v aktuální kapitole. Po vlastní přípravě, odformování a řádově několikaměsíčnímu vystavení rozmarům počasí při venkovním uložení byly tyto prvky instalovány v místě trvalého bydliště autora disertační práce, což umožňovalo jejich pozorování v reálných podmínkách. Ukázalo se, že jsou v zásadě pro svůj účel z dlouhodobého hlediska (tj. dle možností práce minimálně jeden rok) pochůzné i pojízdné osobním automobilem bez výrazného porušení, lomu. Pravda, na většině vzorků je patrná přítomnost trhlinek, nicméně k jejich vzniku došlo ještě před samotnou pokládkou při venkovním uložení.



Obr. 86. Prvky zatravnovací a zámkové dlažby připravené k pokládce

Úskalím větším než mechanické vlastnosti však může být mrazuvzdornost, která se velmi lišila kus od kusu zámkové dlažby, kdy některé přečkaly zimu bez viditelných změn, zatímco jiné se výrazně drolily (*Obr. 87*). Je to patrně dáno tím, že pro přípravu dostatečného množství dlažby bylo nezbytné namíchat dlouhou řadu dávek betonu. Vzhledem k vysoké spotřebě materiálu se tedy některé dávky od jiných lišily složením použitých odprašků i kalů. Navíc zde již bylo pracováno s průměrným složením kalů namísto stanovení a uvažování každé jejich šarže zvlášť. U kalů také velmi závisí na tom, zda jsou čerstvé a jak jsou skladované, neboť jak vlivem reakcí se vzdušným CO_2 , tak vysycháním dochází ke tvorbě křemičitých gelů, čímž se snižuje jejich aktivační potenciál. Právě tyto faktory mohly být hlavní příčinou jak zhoršené mrazuvzdornosti, tak také tvorby trhlin při vysychání některých dávek dlažby. Tyto výsledky tedy naznačují, že výsledné vlastnosti vyvinutých betonů na bázi AAS jsou velmi závislé na složení celého systému, a proto bude do budoucna nezbytné najít takovou recepturu, kde se nevyhnutelné výkyvy ve složení vstupních surovin nepodepíší na výsledných vlastnostech připraveného betonu. Třebaže to zde není podloženo čísly, proměnlivost ve složení kalů má ve srovnání s proměnlivostí ve složení odprašků jen marginální vliv.



Obr. 87. Stav zámkové dlažby po jednom zimním období

Na závěr zmiňme ještě několik perliček z makroskopického pozorování dlažby. Vezmeme-li to chronologicky, tou první je, že při skladování vzorků došlo k jejich rychlému osídlení členovci (*Obr. 88*). Ihned po instalaci pak byla zatravňovací dlažba oseta trávnickovým osivem, které navzdory podzimnímu termínu výsadby (polovina října) velmi rychle vyklíčilo (*Obr. 89*). A konečně třetí zajímavostí je „samorozmrazovací“ efekt dlažby, tedy alespoň proti prvnímu sněhu (*Obr. 90*), neboť u druhého již byl efekt o poznání méně výrazný a potřetí již byl samorozmrazovací potenciál zcela vyčerpán a v porovnání s okolím již nebyl pozorován rozdíl.



Obr. 88. Zatravňovací dlažba z AASCBPD betonu osídlená pavouky (patrně pokoutníky)



Obr. 89. Klíčení trávnickového osiva po 14 dnech od výsevu v zatravňovací dlažbě z AASCBPD betonu



Obr. 90. Samorozmrazovací efekt zatravňovací a zámkové dlažby z AASCKD betonu

6 ZÁVĚR

Cílem této disertační práce bylo prostudovat možnosti uplatnění technologických kalů z výroby vodního skla pro vývoj prakticky použitelných betonů na bázi AAS. To by mohlo otevřít cestu k uplatnění nebezpečného technologického odpadu, ale také by to znamenalo úsporu energií i přírodních surovin souvisejících s výrobou běžných betonů na bázi portlandského slínku. Mezi největší nevýhody materiálů na bázi AAS patří jejich vysoká cena daná především nákladným alkalickým aktivátorem a vysoké autogenní i vysoušecí smrštění, které zpravidla nabývá několikanásobně vyšších hodnot než u materiálů na bázi portlandského slínku.

První zmiňovanou nevýhodu materiálů na bázi AAS mohou z velké části vyřešit studované technologické kaly z výroby vodního skla, kterými lze právě vodní sklo při aktivaci strusky plně nahradit. Jedná se však o odpad, jehož složení může vzhledem k technologii výroby do jisté míry kolísat. Na základě průběžně prováděných analýz lze říci, že se technologické kaly skládají z přibližně 7,2 % Na_2O , 14,6 % SiO_2 , 55,7 % pevného podílu (zejména nerozvařeného křemičitého písku) a vody (22,5 %). Variační koeficienty u těchto hodnot nepřevyšují 10 % (s výjimkou SiO_2), a i proto kaly pro praktické uplatnění potenciál jistě mají. Pravdou ovšem je, že ve výjimečných případech může dojít k výraznějšímu výkyvu ve složení kalů, což může být jednak dáno extrémními podmínkami výroby a jednak historií skladování kalů před jejich použitím. Ve srovnání s proměnlivostí složení jiné použité suroviny, cementářských odprašků, se však výkyvy ve složení kalů nejeví jako problematické. Největší nevýhodu kalů spíše představuje jejich konzistence (hustá sedimentující suspenze), protože je práce s nimi velmi nepříjemná, a tak bude pro praxi nutné vyřešit otázku jejich dávkování. Další nepříjemností s ohledem na jejich skladování a manipulaci s nimi, bez níž by ovšem nebyly k alkalické aktivaci použitelné, je samozřejmě jejich vysoké pH.

Před samotnou přípravou betonů na bázi AAS za použití technologických kalů se bylo nutné potýkat s vysokým smrštěním AAS. Za tímto účelem byla nejprve provedena literární rešerše orientovaná na původ a možnosti snižování smrštění AAS, na jejímž základě byl navržen postup výzkumných prací. Smrštění bylo studováno zejména s ohledem na dávku alkalického aktivátoru, vodní součinitel, částečnou náhradu strusky minerálními příměsmi a přítomnost organických přísad. Krom smrštění byly sledovány také další vlastnosti připravených směsí, např. zpracovatelnost, doba tuhnutí a vývoj pevností v tlaku i v tříbodovém ohybu. Pro hlubší pochopení vývoje těchto parametrů se změnami ve složení systému byla dostupnými instrumentálními metodami rovněž studována hydratace a vývoj mikrostruktury AAS. Následující odstavce tedy shrnují, jakým způsobem a v jakém smyslu lze ovlivňovat zkoumané vlastnosti materiálů na bázi AAS.

Zpracovatelnost AAS měřenou jako rozliv maltového koláče na střešacím stolku lze výrazně zvýšit navýšením dávky vodního skla ze 4 na 6 % Na_2O a k dalšímu již méně výraznému zvyšování dochází až do 10 % Na_2O . Zlepšují ji také cementářské odprašky, a to nanejvýš do 20–30% náhrad strusky, neboť dále dochází k velmi rychlému tuhnutí AAS. Naopak velmi nepříznivý vliv na zpracovatelnost mají popílky. Znatelně ji zhoršuje také většina studovaných organických přísad, avšak určité zlepšení bylo pozorováno u přísady Stachement AC600.

Podobně jako zpracovatelnost, také tlakové pevnosti AAS lze výrazně zvýšit navýšením dávky aktivátoru, zejména pak opět mezi 4 a 6 % Na_2O . Bohužel je to v podstatě jediná cesta k vyšším pevnostem, nepočítáme-li prodloužené ošetřování ve vodě. Částečná náhrada strusky minerálními příměsmi, ať už popílky či odprašky, nebo organickými přísadami totiž vedla obvykle k velmi prudkému poklesu tlakových pevností, a to zejména při nižších dávkách vodního skla (4 % Na_2O). U popílků z klasického způsobu spalování lze vyzdvihnout, že při dostatečných náhradách strusky (50 % a více) zabraňují poklesu tlakových pevností v čase pozorovaného při ošetřování v na vzduchu v laboratorních podmínkách.

U počátku a konce tuhnutí byl pozorován výrazně odlišný vliv dávky vodního skla než u zpracovatelnosti a tlakových pevností. S rostoucí dávkou aktivátoru se doba do objevení počátku i konce tuhnutí stále prodlužovala, avšak rozdíly se mezi dávkami 4 a 6 i 6 a 8 % Na_2O pohybovaly řádově spíše v jednotkách minut, zatímco další navyšování dávky vodního skla na 10 a 12 % již vedlo k rozdílům v několika desítkách minut. Zajímavý byl také vliv vodního součinitele, jehož nárůst mezi hodnotami 4, 6 a 8 % Na_2O znamenal spíše mírné oddálení počátku i konce tuhnutí, zatímco při dávkách vyšších se situace obracela. Naopak u částečné náhrady strusky cementářskými odprašky bylo při jejich obsahu nad 20 % pozorováno výrazné urychlování tuhnutí. Popílky z fluidního spalování pak prudce urychlovaly tuhnutí již při 5–10% dávkách. U organických přísad nebyl výrazný vliv na počátek a konec tuhnutí AAS pozorován.

Smrštění vysycháním AAS lze za podmínky obdobné konzistence snížit zvýšením dávky aktivátoru. Bez ohledu na vodní součinitel jej velmi výrazně snižuje částečná náhrada strusky popílky, ovšem zejména za cenu poklesu tlakových pevností, což ostatně platí i pro použití organických přísad, vzhledem k jejich zásadnímu vlivu na hydrataci AAS. Naopak částečná náhrada strusky cementářskými odprašky smrštění vysycháním AAS malt spíše zvyšuje, ovšem odprašky se jeví jako velmi zajímavá surovina z hlediska vývoje rozměrových změn v autogenních podmínkách či ve vlhku, kde lze díky jejich rozpínavému efektu v prvních dnech od namíchání snížit tvorbu trhlin AAS ať už v důsledku autogenního smrštění či následnému smrštění vysycháním. Autogenní smrštění bylo měřeno také u organických přísad, kde se ukázalo být dobrým indikátorem hydratačních reakcí, neboť jeho období objevení jeho největšího nárůstu dobře korespondovalo s dobou objevení třetího hydratačního píku na kalorimetrické křivce.

Pokud jde o souběžně s vysoušecím smrštěním stanovované hmotnostní úbytky, nebyl u vlivu dávky vodního skla napříč vodními součiniteli nalezen jednoznačný trend. Obdobně jako smrštění je tento parametr také výrazně závislý na podmínkách uložení vzorků, které se bohužel v průběhu roku v laboratoři výrazně mění. Za zmínku zde snad ještě stojí fakt, že pokud byla malta stejného složení míchána vícekrát, bylo vyšší smrštění naměřeno u té sady vzorků, jež vykazala nižší hmotnostní úbytky, což lze vysvětlit vyšším hydratačním stupněm matrice v této maltě a tím jemnější porozitou, která je jedním ze základních důvodů smršťování. V souvislosti s distribucí velikosti pórů a celkovou porozitou pak ovlivňovaly hmotnostní úbytky AAS použité příměsi a přísady. S jejich rostoucím zastoupením hmotnostní úbytky AAS malt prudce rostly, avšak smrštění vysycháním velmi výrazně klesalo.

Za účelem objasnění či podložení zmiňovaných makroskopických pozorování byla použita řada instrumentálních metod, zejména tedy izotermická kalorimetrie, MIP, SEM a XRD. Nejzajímavější výsledky z hlediska základního výzkumu byly zaznamenány v těch méně probádaných oblastech, jimiž je role cementářských odprašků a také organických látek v systému AAS. Zde je třeba poznamenat, že s každým novým výsledkem zajímavých otázek spíše přibývá, než ubývá, a jejich potrvá to patrně ještě několik let, než se je podaří uspokojivě zodpovědět. Na jejich základě však byly podány a vysoutěženy projekty, s jejichž pomocí by se to mohlo podařit, ať už se v případě cementářských odprašků jedná o projekt MSCA-RISE-GeoDust a v případě organických látek o projekt GA17-03670S.

Získané výsledky však neměly posloužit pouze pro další výzkum, ale také přiblížit uplatnění AAS v praxi. Proto byly připravovány také betony, kde bylo vodní sklo používané pro přípravu malt nahrazováno technologickými kaly, a tyto betony byly s využitím nových poznatků dále optimalizovány, až došlo k poloprovozním zkouškám dvou vybraných receptur a také k laboratorní přípravě těles pro zkoušení v reálných podmínkách. Tyto zkoušky ukázaly vysokou citlivost materiálů na bázi AAS na změny ve složení výchozích surovin, což se u „stejných“ vzorků projevilo zejména jejich výrazně odlišným sklonem ke tvorbě trhlin a s tím související rozdílnou trvanlivostí.

7 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] AİTCIN, P.-C. a S. MINDESS. *Sustainability of concrete*. New York: Spon Press, 2011, xxv, 301 p. Modern concrete technology, 17. ISBN 978-0-203-85663-5.
- [2] SHI, C., P. V. KRIVENKO a D. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. London: Taylor & Francis, 2006, ix, 376 s. ISBN 04-157-0004-3.
- [3] AİTCIN, P.-C. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [4] LEWIS, D. W. *MF 182-6 Properties and Uses of Iron and Steel Slag* [online]. 1992 [cit. 30. 3. 2016]. Dostupné z: http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_182-6_properties_and_uses_slag.pdf
- [5] KURDOWSKI, W. *Cement and concrete chemistry*. Dordrecht: Springer, 2014, xii, 700 s. ISBN 978-94-007-7944-0.
- [6] BÍLEK, V. *Možnosti využití odpadních písků z výroby vodního skla ve stavebnictví*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [7] WANG, S.-D., K. L. SCRIVENER a P. L. PRATT. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*. 1994, **24**(6), 1033–1043. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90026-4. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884694900264>
- [8] TALLING, B. a J. BRANDŠTETR. Present state and future of alkali-activated slag concretes. In: MALHOTRA, V. M. *3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*. Detroit: American Concrete Institute, 1989, 1519–1546.
- [9] BEN HAHHA, M., B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT a F. WINNEFELD. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(9), 955–963. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.05.002. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611001414>
- [10] BEN HAHHA, M., B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT a F. WINNEFELD. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃. *Cement and Concrete Research*. 2012, **42**(1), 74–83. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.08.005. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611002274>

- [11] PROVIS, J. L. a J. S. J. VAN DEVENTER. *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Burlington: Elsevier Science, 2009. ISBN 978-1-84569-449-4.
- [12] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., J. G. PALOMO a F. PUERTAS. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(8), 1313–1321. DOI: 10.1016/s0008-8846(99)00154-4.
- [13] LOTHENBACH, B. a A. GRUSKOVNJAK. Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling. *Advances in Cement Research*. 2007, **19**(2), 81–92. DOI: 10.1680/adcr.2007.19.2.81. ISSN 0951-7197. Dostupné také z: <http://www.icevirtuallibrary.com/content/article/10.1680/adcr.2007.19.2.81>
- [14] SONG, S., D. SOHN, H. M. JENNINGS a T. O. MASON. Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Science*. 2000, **35**(1), 249–257. DOI: 10.1023/A:1004742027117. ISSN 00222461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004742027117>
- [15] PROVIS, J. L., ed. a J. S. J. VAN DEVENTER, ed. *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. Editor John L Provis, Jannie S van Deventer. Dordrecht: Springer, 2014, xiv, 388 s. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [16] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., F. PUERTAS, I. SOBRADOS a J. SANZ. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, **86**(8), 1389–1394. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x>
- [17] SHI, C. a R. L. DAY. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*. 1995, **25**(6), 1333–1346. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00126-W.
- [18] LOTHENBACH, B., T. MATSCHEI, G. MÖSCHNER a F. P. GLASSER. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(1), 1–18 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.08.017. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607001998>
- [19] FERNANDEZ-JIMENEZ, A. a F. PUERTAS. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research*. 2003, **15**(3), 129–136. DOI: 10.1680/adcr.15.3.129.36623. ISSN 0951-7197. Dostupné také z: <http://www.extenza-eps.com/TELF/doi/abs/10.1680/adcr.15.3.129.36623>

- [20] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., F. PUERTAS a A. ARTEGA. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *Journal of Thermal Analysis*. 1998, **52**(3), 945–955. DOI: 10.1023/A:1010172204297.
- [21] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. a F. PUERTAS. Alkali-activated slag cements: Kinetic studies. *Cement and Concrete Research*. 1997, **27**(3), 298–319. DOI: http://dx.doi.org/10.4324/9780203390672_chapter_12.
- [22] KRIZAN, D. a B. ZIVANOVIC. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements. *Cement and Concrete Research*. 2002, **32**(8), 1181–1188. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00717-7.
- [23] DUXSON, P. a J. L. PROVIS. Designing Precursors for Geopolymer Cements. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2008, **91**(12), 3864–3869 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>
- [24] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. a F. PUERTAS. Influencia de la concentración del activador sobre la cinética del proceso de activación alcalina de una escoria de alto horno. *Materiales de Construcción*. 1997, **47**(246), 31–42. DOI: 10.3989/mc.1997.v47.i246.505. ISSN 1988-3226. Dostupné také z: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/505/553>
- [25] RICHARDSON, I. G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*. 2004, **34**(9), 1733–1777. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.05.034. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604002364>
- [26] MYERS, R. J., S. A. BERNAL, R. S. NICOLAS, J. L. PROVIS, E. IVANOVA a E. VILCHEVSKAYA. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir*. 2013, **29**(17), 179–197. DOI: 10.1021/la4000473.
- [27] PALOMO, A., P. KRIVENKO, I. GARCIA-LODEIRO, E. KAVALEROVA, O. MALTSEVA a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Activación alcalina: Revisión y nuevas perspectivas de análisis. *Materiales de Construcción* [online]. 2014, **64**(315), 022 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.3989/mc.2014.00314. ISSN 19883226. Dostupné z: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1492/176>

- [28] PUERTAS, F., M. PALACIOS, H. MANZANO, J. S. DOLADO, A. RICO a J. RODRÍGUEZ. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, **31**(12), 2043–2056. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036. ISSN 09552219. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221911002159>
- [29] PUERTAS, F., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a M. T. BLANCO-VARELA. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 2004, **34**(1), 139–148. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00254-0.
- [30] ESCALANTE-GARCÍA, J. I., A. F. FUENTES, A. GOROKHOVSKY, P. E. FRAIRE-LUNA a G. MENDOZA-SUAREZ. Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, **86**(12), 2148–2153. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x>
- [31] GARCÍA-LODEIRO, I., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, **52**, 112–122 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.03.022. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884613001221>
- [32] CHEN, W. a H. J. H. BROUWERS. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science*. 2007, **42**(2), 428–443. DOI: 10.1007/s10853-006-0873-2. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0873-2>
- [33] BERNAL, S. A., J. L. PROVIS, B. WALKLEY et al. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research*. 2013, **53**, 127–144. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.06.007.
- [34] BEN HAHHA, M., G. LE SAOUT, F. WINNEFELD a B. LOTHENBACH. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(3), 301–310. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.016. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002590>
- [35] BERNAL, S. A., J. L. PROVIS, V. ROSE, R. M. DE GUTIÉRREZ a J. BIERNACKI. High-Resolution X-ray Diffraction and Fluorescence Microscopy Characterization of Alkali-Activated Slag-Metakaolin Binders. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013, **96**(6), 1951–1957. DOI: 10.1111/jace.12247. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12247>

- [36] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., A. PALOMO a D. REVUELTA. Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements. In: WALKER, P., K. GHAVAMI, A. HEATH, M. LAWRENCE a E. FODDE. *Proceeding of the 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT 2009)*. Bath, UK, 2009.
- [37] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů: materiály, koroze, sanace*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-708-0347-9.
- [38] PTÁČEK, P. *Praktikum z preparativních a testovacích metod I.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod stavebních a technických pojiv - cementu, vápna, sádry a vodního skla*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4392-1.
- [39] Schéma výroby vodního skla. *Vodní sklo* [online]. b.r. [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/schema-vyroby-vodniho-skla>
- [40] *Process for Hydrothermal Production of Sodium Silicate Solutions*. b.r. 5000933 United States Patent. Uděleno 19.03.1991.
- [41] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981, 516 s.
- [42] BEDNAŘÍK, V. a M. VONDRUŠKA. Konduktometrické stanovení složení vodního skla. *Chemické listy*. 2008, **102**(6), 444–446.
- [43] BANGHAM, D. H. a N. FAKHOURY. The Swelling of Charcoal. Part I. Preliminary Experiments with Water Vapour, Carbon Dioxide, Ammonia, and Sulphur Dioxide. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1930, **130**(812), 81–89. DOI: 10.1098/rspa.1930.0189. ISSN 1364-5021. Dostupné také z: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1930.0189>
- [44] BANGHAM, D. H., N. FAKHOURY a A. F. MOHAMED. The Swelling of Charcoal. Part II. Some Factors Controlling the Expansion Caused by Water, Benzene and Pyridine Vapours. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1932, **138**(834), 162–183. DOI: 10.1098/rspa.1932.0178. ISSN 1364-5021. Dostupné také z: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1932.0178>
- [45] BANGHAM, D. H., N. FAKHOURY a A. F. MOHAMED. The Swelling of Charcoal. Part III. Experiments with the Lower Alcohols. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1934, **147**(860), 152–175. DOI: 10.1098/rspa.1934.0212. ISSN 1364-5021. Dostupné také z: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1934.0212>

- [46] WITTMANN, F. H., F. BELTZUNG a T. J. ZHAO. Shrinkage mechanisms, crack formation and service life of reinforced concrete structures. *International Journal of Structural Engineering*. 2009, **1**(1), 13–28. DOI: 10.1504/IJSTRUCTE.2009.030023. ISSN 1758-7328. Dostupné také z: <http://www.inderscience.com/link.php?id=30023>
- [47] SCHERER, G. W. Drying, Shrinkage, and Cracking of Cementitious Materials. *Transport in Porous Media*. 2015, **110**(2), 311–331. DOI: 10.1007/s11242-015-0518-5. ISSN 0169-3913. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11242-015-0518-5>
- [48] NEVILLE, A. M. *Properties of Concrete*. Malajsie: Prentice Hall, 2011. ISBN 978-0-273-75580-7.
- [49] JENSEN, O. M. a P. F. HANSEN. Autogenous deformation and RH-change in perspective. *Cement and Concrete Research*. 2001, **31**(12), 1859–1865. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00501-4. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601005014>
- [50] TAZAWA, E., S. MIYAZAWA a T. KASAI. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*. 1995, **25**(2), 288–292. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00011-9. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884695000119>
- [51] BELTZUNG, F. a F. H. WITTMANN. Early chemical shrinkage due to dissolution and hydration of cement. *Materials and Structures*. 2001, **34**(5), 279–283. DOI: 10.1007/BF02482207. ISSN 1359-5997. Dostupné také z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02482207>
- [52] THOMAS, J. J., A. J. ALLEN a H. M. JENNINGS. Density and water content of nanoscale solid C–S–H formed in alkali-activated slag (AAS) paste and implications for chemical shrinkage. *Cement and Concrete Research*. 2012, **42**(2), 377–383. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.11.003. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611002882>
- [53] SAKULICH, A. R. a D. P. BENTZ. Mitigation of autogenous shrinkage in alkali activated slag mortars by internal curing. *Materials and Structures*. 2013, **46**(8), 1355–1367. DOI: 10.1617/s11527-012-9978-z. ISSN 1359-5997. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-012-9978-z>
- [54] NAGATAKI, S. a H. GOMI. Expansive admixtures (mainly ettringite). *Cement and Concrete Composites*. 1998, **20**(2-3), 163–170. DOI: 10.1016/S0958-9465(97)00064-4. ISSN 09589465. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946597000644>

- [55] PICHLER, Ch., R. LACKNER a H. A. MANG. A multiscale micromechanics model for the autogenous-shrinkage deformation of early-age cement-based materials. *Engineering Fracture Mechanics*. 2007, **74**(1-2), 34–58. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2006.01.034. ISSN 00137944. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013794406000464>

- [56] LURA, P., O. M. JENSEN a K. VAN BREUGEL. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(2), 223–232. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00890-6. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602008906>

- [57] ACKER, P. Swelling, shrinkage and creep: a mechanical approach to cement hydration. *Materials and Structures*. 2004, **37**(268), 237–243. DOI: 10.1617/14161. ISSN 1359-5997.

- [58] MELO NETO, A. A., M. A. CINCOTTO a W. REPETTE. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. *Cement and Concrete Research*. 2008, **38**(4), 565–574. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.11.002. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607002827>

- [59] COLLINS, F. a J. G. SANJAYAN. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*. 2000, **30**(9), 1401–1406. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00327-6.

- [60] PALACIOS, M. a F. PUERTAS. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement and Concrete Research*. 2007, **37**(5), 691–702. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.11.021. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607000208>

- [61] YE, H., Ch. CARTWRIGHT, F. RAJABIPOUR a A. RADLIŃSKA. Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Composites*. 2017, **76**, 13–24. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.11.010. ISSN 09589465. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946516307843>

- [62] CHEN, J. J., J. J. THOMAS a H. M. JENNINGS. Decalcification shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2006, **36**(5), 801–809. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.11.003. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884605002711>

- [63] CONSTANTINIDES, G. a F.-J. ULM. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research*. 2004, **34**(1), 67–80. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00230-8. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603002308>
- [64] HEUKAMP, F. H., F.-J. ULM a J. T. GERMAINE. Poroplastic properties of calcium-leached cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(8), 1155–1173. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00024-3. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603000243>
- [65] KOMLJENović, M. M., Z. BAŠČAREVIĆ, N. MARJANOVIĆ a V. NIKOLIĆ. Decalcification resistance of alkali-activated slag. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, (233), 112–121. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.063. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412007066>
- [66] VARGA, C., M. M. ALONSO, R. MEJÍA DE GUTIERREZ, J. MEJÍA a F. PUERTAS. Decalcification of alkali-activated slag pastes. Effect of the chemical composition of the slag. *Materials and Structures* [online]. 2015, **48**(3), 541–555 [cit. 2016-04-12]. DOI: 10.1617/s11527-014-0422-4. ISSN 13595997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-014-0422-4>
- [67] HOUST, Y. F. Microstructural Challenges of Hydrated Cement Paste Due to Carbonation. In: SCRIVENER, K. a J. YOUNG. *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems: proceedings of the Material Research Society's Symposium on Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems, Boston, USA, 27-30 November 1995*. London: Spon, 1997, 89–97. ISBN 0419215700.
- [68] PUERTAS, F., M. PALACIOS a T. VÁZQUEZ. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *Journal of Materials Science*. 2006, **41**(10), 3071–3082. DOI: 10.1007/s10853-005-1821-2. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-1821-2>
- [69] BAKHAREV, T., J. G. SANJAYAN a Y.-B. CHENG. Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation. *Cement and Concrete Research*. 2001, **31**(9), 220–230. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00574-9.
- [70] PALACIOS, M. a F. PUERTAS. Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, **89**(10), 3211–3221. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01214.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2006.01214.x>

- [71] BERNAL, S. A., J. L. PROVIS, R. MEJÍA DE GUTIÉRREZ a J. S. J. VAN DEVENTER. Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: effect of exposure conditions. *Materials and Structures*. 2015, **48**(3), 653–669. DOI: 10.1617/s11527-014-0289-4. ISSN 1359-5997. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-014-0289-4>
- [72] BERNAL, S. A., R. SAN NICOLAS, J. L. PROVIS, R. MEJÍA DE GUTIÉRREZ a J. S. J. VAN DEVENTER. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes. *Materials and Structures*. 2014, **47**(4), 693–707. DOI: 10.1617/s11527-013-0089-2. ISSN 1359-5997. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-013-0089-2>
- [73] BERNAL, S. A., R. M. DE GUTIERREZ, J. L. PROVIS a V. ROSE. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research*. 2010, **40**(6), 898–907. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.02.003. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610000323>
- [74] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠÍŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [75] AİTCIN, P.-C. a R. J. FLATT. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2015. ISBN 9780081006931.
- [76] COUSSY, O., P. DANGLA, T. LASSABATÈRE a V. BAROGHEL-BOUNY. The equivalent pore pressure and the swelling and shrinkage of cement-based materials. *Materials and Structures*. 2004, **37**(1), 15–20. DOI: 10.1007/BF02481623. ISSN 1359-5997. Dostupné také z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02481623>
- [77] BELTZUNG, F. a F. H. WITTMANN. Role of disjoining pressure in cement based materials. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(12), 2364–2370. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.04.004. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460500102X>
- [78] WITTMANN, F. Heresies On Shrinkage And Creep Mechanisms (Keynote Lecture). In: *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures*. London: Taylor, 2009, s. 3. DOI: 10.1201/9780203882955.pt1. ISBN 978-0-415-48508-1. Dostupné také z: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9780203882955.pt1>

- [79] HANSEN, W. Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society*. 1987, **70**(5), 323–328. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05002.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05002.x>
- [80] MINDL, J. a J. PANCHARTEK. *Velký chemický slovník: část anglicko-česká*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012, 996 s. ISBN 9788070807934.
- [81] EBERHARDT, A. B. *On the mechanisms of shrinkage reducing admixtures in self consolidating mortars and concretes*. Germany, 2011. Doctoral thesis. Bauhaus-Universität Weimar.
- [82] JUSTS, J., M. WYRZYKOWSKI, D. BAJARE a P. LURA. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 2015, **76**, 82–90 [cit. 2016-04-12]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.005. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615001283>
- [83] COLLINS, F. a J. G. SANJAYAN. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate. *Cement and Concrete Research* [online]. 1999, **29**(4), 607–610 [cit. 2016-04-12]. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00203-8. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698002038>
- [84] BAKHAREV, T., J. G. SANJAYAN a Y.-B. CHENG. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(10), 1619–1625. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00143-X.
- [85] MARJANOVIĆ, N., M. KOMLJENOVIC, Z. BAŠČAREVIĆ, V. NIKOLIĆ a R. PETROVIĆ. Physical–mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash–blast furnace slag blends. *Ceramics International*. 2015, **41**(1), 1421–1435. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.075. ISSN 02728842. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214014606>
- [86] AYDIN, S. a B. BARADAN. Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars. *Materials and Design*. 2012, **35**, 374–383. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.10.005. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306911006972>
- [87] BILIM, C., O. KARAHAN, C. D. ATİŞ a S. İLKENTAPAR. Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions. *Materials and Design*. 2013, **44**, 540–547. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.08.049. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912005882>

- [88] BILIM, C., O. KARAHAN, C. D. ATIŞ a S. İLKENTAPAR. Effects of chemical admixtures and curing conditions on some properties of alkali-activated cementless slag mixtures. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2015, **19**(3), 733–741. DOI: 10.1007/s12205-015-0629-0. ISSN 1226-7988. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12205-015-0629-0>
- [89] BAKHAREV, T., J. G. SANJAYAN a Y.-B. CHENG. Alkali activation of Australian slag cements. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(1), 106–145. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00170-7.
- [90] DURAN ATIŞ, C., C. BILIM, Ö. ÇELİK a O. KARAHAN. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials*. 2009, **23**(1), 548–555. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002486>
- [91] CHI, M. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials*. 2012, **35**, 240–245. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.005. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812002073>
- [92] CHI, M. a R. HUANG. Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars. *Construction and Building Materials*. 2013, **40**, 291–298. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.003. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812008148>
- [93] LEE, N. K., J. G. JANG a H. K. LEE. Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. *Cement and Concrete Composites*. 2014, **53**, 239–248. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.007. ISSN 09589465. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946514001255>
- [94] YANG, K.-H. a E.-A. SEO. Evaluation of Shrinkage Strain of Alkali-Activated Slag Concrete. *Journal of the Korea Concrete Institute* [online]. 2013, **25**(6), 593–599 [cit. 2016-04-29]. DOI: 10.4334/JKCI.2013.25.6.593. ISSN 12295515. Dostupné z: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=CCRTC&py=2013&vnc=v25n6&sp=593>
- [95] KIM, T.-W., H.-G. HAHM, S.-H. LEE a J.-S. EOM. The Fundamental Properties of Alkali-Activated Slag Cement (AASC) Mortar with Different Water-Binder Ratios and Fine Aggregate-Binder Ratios. *Journal of the Korea institute for structural maintenance and inspection* [online]. 2013, **17**(5), 77–86 [cit. 2016-04-29]. DOI: 10.11112/jksmi.2013.17.5.077. ISSN 22346937. Dostupné z: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=GJMJBK&py=2013&vnc=v17n5&sp=77>

- [96] ALCAIDE, J. S., E. G. ALCOCEL, F. PUERTAS, R. LAPUENTE a P. GARCÉS. Carbon fibre-reinforced, alkali-activated slag mortars. *Materiales de Construcción*. 2007, **57**(288), 33–48. DOI: 10.3989/mc.2007.v57.i288.63.
- [97] YANG, K.-H., A.-R. CHO a J.-K. SONG. Unrestrained Short-Term Shrinkage of Calcium-Hydroxide-Based Alkali-Activated Slag Concrete. *ACI Materials Journal*. 2013, **110**(2), 127–135.
- [98] PALACIOS, M. a F. PUERTAS. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(7), 1358–1367. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.014. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460400451X>
- [99] RONGBING, B. a S. JIAN. Synthesis and evaluation of shrinkage-reducing admixture for cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(3), 445–448. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.07.009. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604003187>
- [100] SANT, G., B. LOTHENBACH, P. JUILLAND, G. LE SAOUT, J. WEISS a K. SCRIVENER. The origin of early age expansions induced in cementitious materials containing shrinkage reducing admixtures. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(3), 218–229. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.12.004. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002772>
- [101] BAKHAREV, T. J. G. SANJAYAN a Y.-B. CHENG. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*. 2000, **30**(9), 1367–1374. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00349-5. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600003495>
- [102] YUAN, X., W. CHEN, Z. LU a H. CHEN. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. *Construction and Building Materials*. 2014, **66**, 422–428. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814005868>
- [103] JIN, F., K. GU a A. AL-TABBAA. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste. *Construction and Building Materials*. 2014, **51**, 395–404. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.081.
- [104] SHEN, W., Y. WANG, T. ZHANG, M. ZHOU, J. LI a X. CUI. Magnesia modification of alkali-activated slag fly ash cement. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2011, **26**(1), 121–125. DOI: 10.1007/s11595-011-0182-8. ISSN 1000-2413. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-011-0182-8>

- [105] AYDİN, S. A ternary optimisation of mineral additives of alkali activated cement mortars. *Construction and Building Materials*. 2013, (43), 131–138. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.005.
- [106] PUERTAS, F., S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. ALONSO a T. VÁZQUEZ. Alkali-activated fly ash/slag cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, **30**(10), 1625–1632 [cit. 2016-04-13]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00298-2. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600002982>
- [107] FU-SHENG, W., S. RUI-LIAN a C. YING-JING. Study on modification of the high-strength slag cement material. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, **35**(7), 1344–1348 [cit. 2016-04-13]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.017. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604004545>
- [108] YANG, L. Y., Z. J. JIA, Y. M. ZHANG a J. G. DAI. Effects of nano-TiO₂ on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes. *Cement and Concrete Composites*. 2015, **57**, 1–7. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.009. ISSN 09589465. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946514002182>
- [109] BENTUR, A. a S. MINDESS. *Fibre reinforced cementitious composites*. 2nd ed. New York: Taylor & Francis, 2007, xx, 601 p. ISBN 9780203088722.
- [110] AYDİN, S. a B. BARADAN. The effect of fiber properties on high performance alkali-activated slag/silica fume mortars. *Composites Part B: Engineering*. 2013, **45**(1), 63–69. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.080. ISSN 13598368. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836812006476>
- [111] PUERTAS, F., A. GIL-MAROTO, M. PALACIOS a T. AMAT. Alkali-activated slag mortars reinforced with ar glassfibre. Performance and properties. *Materiales de Construcción*. 2006, **56**(283), 79–90. DOI: 10.3989/mc.2006.v56.i283.10.
- [112] PUERTAS, P., T. AMAT a T. VÁZQUEZ. Behaviour of alkaline cement mortars reinforced with acrylic and polypropylene fibres. *Materiales de Construcción* [online]. 2000, **50**(259), 69–84 [cit. 2016-04-13]. DOI: 10.3989/mc.2000.v50.i259.400. ISSN 19883226. Dostupné z: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/400/446>
- [113] PUERTAS, F., T. AMAT, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a T. VÁZQUEZ. Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(12), 2031–2036. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00222-9. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603002229>

- [114] LURA, P. a O. M. JENSEN. Measuring techniques for autogenous strain of cement paste. *Materials and Structures*. 2007, **40**(4), 431–440. DOI: 10.1617/s11527-006-9180-2. ISSN 1359-5997. Dostupné také z: <http://www.springerlink.com/index/10.1617/s11527-006-9180-2>
- [115] AYDIN, Serdar a Bülent BARADAN. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites Part B: Engineering*. 2014, **57**, 166–172. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.10.001. ISSN 13598368. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836813005660>
- [116] YANG, K.-H. a J.-K. SONG. Workability Loss and Compressive Strength Development of Cementless Mortars Activated by Combination of Sodium Silicate and Sodium Hydroxide. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2009, **21**(3), 119–127. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:3(119). ISSN 0899-1561. Dostupné také z: [http://ascelibrary.org/doi/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2009\)21:3\(119\)](http://ascelibrary.org/doi/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:3(119))
- [117] ŽIVICA, Vladimír. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. *Construction and Building Materials*. 2007, **21**(7), 1463–1469. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.07.002>.
- [118] AL-OTAIBI, S. Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass. *Construction and Building Materials*. 2008, **22**(10), 2059–2067. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.07.023. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006180700205X>
- [119] BILIM, Cahit a Cengiz Duran ATİŞ. Alkali activation of mortars containing different replacement levels of ground granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*. 2012, **28**(1), 708–712. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.10.018. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811005678>
- [120] ESCALANTE GARCÍA, J. I., K. CAMPOS-VENEGAS, A. GOROKHOVSKY a A. FERNÁNDEZ. Cementitious composites of pulverised fuel ash and blast furnace slag activated by sodium silicate: effect of Na₂O concentration and modulus. *Advances in Applied Ceramics*. 2013, **105**(4), 201–208. DOI: 10.1179/174367606X120151. ISSN 1743-6753. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174367606X120151>
- [121] MALHOTRA, V. M. a P. K. MEHTA. *High-Performance High-Volume Fly Ash Concrete*. 4th ed. Ottawa, Canada: Supplemntary Cementing Materials for Sustainable Development Inc., 2012. ISBN 978-0-9916737-0-4.
- [122] RASHAD, A. M. Properties of Alkali-Activated Fly Ash Concrete Blended with Slag. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 2013, **10**(1), 57–64.

- [123] JANG, J.G., N.K. LEE a H.K. LEE. Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers. *Construction and Building Materials*. 2014, **50**, 169-176. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.04>.
- [124] SIDDIQUE, R. a M. I. KHAN. *Supplementary cementing materials*. Berlin: Springer, 2011. ISBN 978-364-2178-658.
- [125] SHI, C. a R. L. DAY. Early strength development and hydration of alkali-activated blast furnace slag/fly ash blends. *Advances in Cement Research*. 1999, **11**(4), 189–196. DOI: 10.1680/adcr.1999.11.4.189. ISSN 0951-7197. Dostupné také z: <http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/adcr.1999.11.4.189>
- [126] RASHAD, A. M. A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag – A guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*. 2013, **47**, 29–55. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.04.011. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813003280>
- [127] SHOAIB, M. M., M. M. BALAHA a A. G. ABDEL-RAHMAN. Influence of cement kiln dust substitution on the mechanical properties of concrete. *Cement and Concrete Research*. 2000, **30**(3), 371–377. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00262-8.
- [128] PROVIS, John L., Rupert J. MYERS, Claire E. WHITE, Volker ROSE a Jannie S.J. VAN DEVENTER. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. *Cement and Concrete Research*. 2012, **42**(6), 855-864. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.03.004. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612000579>
- [129] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. vyd. Vlastimil Bílek. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [130] GAO, X., Q. L. YU a H. J. H. BROUWERS. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag–fly ash blends. *Construction and Building Materials*. 2015, **80**, 105–115. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.065. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815000902>
- [131] CHITHIRAPUTHIRAN, S. a N. NEITHALATH. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. *Construction and Building Materials*. 2013, **45**, 233–242. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.061. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813002717>

- [132] ROUSSELOT, I., Ch. TAVIOT-GUÉHO, F. LEROUX, P. LÉONE, P. PALVADEAU a J.-P. BESSE. Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $\text{Ca}_2\text{M}_3(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M_3). *Journal of Solid State Chemistry*. 2002, **167**(1), 137–144. DOI: 10.1006/jssc.2002.9635. ISSN 00224596. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459602996350>
- [133] CHRYSOCHOU, M. a D. DERMATAS. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, **136**(1), 20–33. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.008. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940500693X>
- [134] DEGRYSE, P. a M. SINTUBIN. *Contributions to the geology of Belgium and northwest Europe: proceedings of the first Geologica Belgica International Meeting*. Leuven, Belgium: Leuven University Press, 2002. Aardkundige mededelingen, v. 12. ISBN 90-586-7246-8.
- [135] MYERS, R. J., E. L'HÔPITAL, J. L. PROVIS a B. LOTHENBACH. Composition–solubility–structure relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-(N,K-)A-S-H). *Dalton Trans.* 2015, **44**(30), 13530–13544. DOI: 10.1039/C5DT01124H. ISSN 1477-9226. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5DT01124H>
- [136] CRIADO, M., W. APERADOR a I. SOBRADOS. Microstructural and Mechanical Properties of Alkali Activated Colombian Raw Materials. *Materials*. 2016, **9**(3), 158-. DOI: 10.3390/ma9030158. ISSN 1996-1944. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/3/158>
- [137] GARCIA-LODEIRO, I., S. DONATELLO, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a Á. PALOMO. Hydration of Hybrid Alkaline Cement Containing a Very Large Proportion of Fly Ash: A Descriptive Model. *Materials*. 2016, **9**(8), 605-. DOI: 10.3390/ma9070605. ISSN 1996-1944. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/7/605>
- [138] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Jiangtao XU, Adam R. KILCULLEN, Greg G. QIAO a Jannie S. J. DEVENTER. Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste. *Journal of Materials Science*. 2014, (49), 2761–2772. DOI: 10.1007/s10853-013-7979-0. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-013-7979-0>
- [139] FOJTÍK, O. *Studium účinnosti přísady pro redukci smrštění v alkalicky aktivovaných systémech*. Bnro, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Vlastimil Bílek.

- [140] SALIBA, J., E. ROZIÈRE, F. GRONDIN a A. LOUKILI. Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage. *Cement and Concrete Composites*. 2011, **33**(2), 209-217. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.10.006. ISSN 09589465. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510001654>

- [141] BULLARD, J. W., H. M. JENNINGS, R. A. LIVINGSTON, A. NONAT, G. W. SCHERER, J. S. SCHWEITZER, K. L. SCRIVENER a J. J. THOMAS. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(12), 1208–1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002152>

- [142] Organic Division Information: Chemical Data. *UW-Madison Department of Chemistry* [online]. b.r. [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: <http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm>

- [143] VAŠÍČKOVÁ, K. *Influence of ions on the efficiency of shrinkage reducing admixtures in alkali activated systems*. Brno, 2017. Master's thesis. Brno University of Technology, Faculty of Chemistry. Vedoucí práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

- [144] KOMOSNÁ, K. *Studium mechanismu přísad redukujících smrštění v alkalicky aktivovaných materiálech*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

- [145] LANGOVÁ, M. *Možnosti využití plastifikátorů a superplastifikátorů v alkalicky aktivovaných systémech*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

- [146] ŠAFÁŘ, M. *Trvanlivost alkalicky aktivovaných systémů*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

V rámci práce byl v případě složitějších sloučenin používán v cementářském průmyslu dobře známý zkrácený zápis chemických vzorců, tedy:

A	Al_2O_3
C	CaO
H	H_2O
S	SiO_2
$\bar{\text{S}}$	SO_3
AFm	(obecně) skupina hydratovaných tetrakalciummonosulfoaluminátů
AFt	(obecně) skupina hydratovaných trikalciumpulfoaluminátů
CSH	kalcium-silikát-hydrát (hlavní produkt hydratace portlandského cementu)
CASH	kalcium-aluminát-silikát-hydrát (CSH s vyšší zastoupením Al^{3+} ve struktuře)
C(N)ASH	CASH s vyšším zastoupením Na^+ ve své struktuře
NASH	natrium-aluminát-silikát-hydrát

Dále byly použity následující zkratky:

a	plocha fázového rozhraní
d	průměr póru
AAFA	alkalicky aktivovaný popílek
AAM	alkalicky aktivované materiály
AAS	alkalicky aktivovaná struska
AASFA	alkalicky aktivovaná směs strusky a popílku
AASCBPD	alkalicky aktivovaná směs strusky a cementářských odprašků
AEA	provzdušňovací přísada (air entraining admixture)
BFS	vysokopeční struska (blast furnace slag)
E	modul pružnosti
EA	expanzivní přísada (expansive admixture)
EDS	energieově disperzní spektrometr
FA	popílek (fly ash)
h	průměrná vzdálenost mezi pevnými povrchy
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
K	bulk modulus
l, L	délka
M	alkalický kov (Li, Na, K)

M_s	křemičitý modul (molární poměr SiO_2 a Na_2O)
Me	kov alkalických zemin (Ca, Mg)
MIP	rtuťová intruzní porozimetrie (mercury intrusion porosimetry)
OPC	běžný portlandský cement (ordinary Portland cement)
p	tlak
p_c	kapilární tlak
p_l	tlak v kapalně fázi
p_v	tlak v plynné fázi
R	poloměr křivosti fázového rozhraní kapalina-pára
RH	relativní vlhkost (relative humidity)
S	měrný povrch
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SP	superplastifikátor (superplasticizer)
SRA	příseada redukující smrštění (shrinkage reducing admixture)
w/b	vodní součinitel (hmotnostní poměr voda/pojivo – konkretizováno v kap. 4.2.3)
XRD	rentgenová difrakce (X-ray diffraction)
θ	smáčecí úhel
κ	zakřivení fázového rozhraní
γ	povrchové napětí
γ_{kor}	korigované povrchové napětí
Γ	tloušťka adsorbované vrstvy vodních par
λ	konstanta úměrnosti mezi změnou povrchové energie a deformací
δ	tloušťka rozhraní kapalina-pára
ρ	hustota
Π	rozpojovací tlak
Π_m	složka rozpojovacího tlaku v podobě molekulárních sil
Π_e	složka rozpojovacího tlaku v podobě sil elektrické dvojvrstvy
Π_s	složka rozpojovacího tlaku v podobě strukturních aspektů
ψ_{tot}	celková Helmholtzova volná energie
ψ_{int}	mezifázová složka Helmholtzovy volné energie
ψ_{def}	deformační složka Helmholtzovy volné energie

Zkratkami jsou v práci popisovány také použité ogranické látky. Seznam těchto látek včetně použitých zkratk je uveden v příloze č. 3.

9 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma modelů hydratace AAS, vytvořeno podle [17]	13
Obr. 2. Schematické znázornění struktury tobermoritu 1,4 nm: tmavě modrá – křemičitanové tetraedry, světle modrá – vrstva CaO, červená – kyslíkové atomy pojící jednotlivé strukturní jednotky, převzato z [25]	15
Obr. 3. Schéma CASH gelu, žlutě jsou znázorněny křemičitanové tetraedry, fialově hlinitanové, červeně vápenaté ionty a modře sodné ionty se solvatovanými molekulami vody, převzato z [31]	16
Obr. 4. Teoretický model mechanismu alkalické aktivace strusky, převzato z [36]	17
Obr. 5. Schéma výroby vodního skla, převzato z [39] a mírně upraveno	18
Obr. 6. Hmotnostní změny betonu při vysychání a karbonataci, převzato z [61]	23
Obr. 7. Vztah mezi smrštěním betonu a relativní vlhkostí vzduchu, převzato z [2]	24
Obr. 8. Vztah mezi poloměrem křivosti fázového rozhraní R a poloměrem póru r (vytvořeno podle [74])	25
Obr. 9. Srovnání kapilárního tlaku vypočítaného z Laplaceovy rovnice při nekorigovaných a korigovaných hodnotách povrchového napětí, převzato z [77]	26
Obr. 10. Schéma působení rozdělovacího tlaku, převzato z [78]	27
Obr. 11. Experiment studující chování vody v úzké štěrbině (a), závislost výšky této štěrbině na relativní vlhkosti (b) při adsorpci a desorpci, převzato z [78]	28
Obr. 12. Vliv množství alkálií na dokončené smrštění vysycháním cementových malt při 20 °C, 60 %, převzato z [77]	28
Obr. 13. Vliv doby ošetřování v autogenních podmínkách na smrštění vodním sklem ($M_s = 1,5$) aktivované směsi popílek/struska (60/40) [15]	30
Obr. 14. Vliv SRA na bázi polypropylenglykolu na smrštění AAS při relativní vlhkosti 99 % (a) a 50 % (b), převzato z [59]	36
Obr. 15. Princip působení EA na objemové změny betonu (vlevo) a rozložení napětí v betonu (vpravo), zeleně beton s EA, modře beton bez EA, vytvořeno podle [75]	37
Obr. 16. Souprava pro získávání pórového roztoku lisováním	52
Obr. 17. Proměnlivost složení jednotlivých odběrů technologických kalů po výrobě vodního skla v dlouhodobém horizontu	53

Obr. 18. Vliv dávky vodního skla a vodního součinitele na zpracovatelnost AAS malt po rozlití (vlevo) a 15 rázech střešacího stolku (vpravo)	56
Obr. 19. Vliv dávky vodního skla na tuhnutí AAS při různých vodních součinitelích	58
Obr. 20. Vliv dávky aktivátoru na tlakové pevnosti AAS malt při různém vodním součiniteli	59
Obr. 21. Vliv vodního součinitele na tlakové pevnosti AAS malt s různou dávkou vodního skla.....	60
Obr. 22. Vliv dávky aktivátoru na smrštění AAS malt při různých hodnotách vodního součinitele.....	61
Obr. 23. Vliv dávky aktivátoru na hmotnostní změny při vysychání AAS malt při různém vodním součiniteli	62
Obr. 24. Vliv vodního součinitele na smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS malt při různých dávkách vodního skla.....	64
Obr. 25. Porovnání vývoje smrštění vysycháním AAS malt s různou dávkou vodního skla a obdobnou konzistencí (průměr koláče po rozlití cca 150 mm).....	64
Obr. 26. Vliv dávky vodního skla (4–10 % Na ₂ O) na tepelný tok při hydrataci AAS	66
Obr. 27. Vliv dávky vodního skla (4–10 % Na ₂ O) na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS.....	66
Obr. 28. Vliv dávky vodního skla na MIP křivky AAS v čase a jejich porovnání s křivkami portlandského cementu (vpravo dole) při uložení pod vodou	67
Obr. 29. Vliv popílku z fluidního (ELE, EPO) i vysokoteplotního (EPC) způsobu spalování na zpracovatelnost AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O a 8 % Na ₂ O	70
Obr. 30. Vliv cementářských odprašků na zpracovatelnost AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O (vlevo) a 8 % Na ₂ O (vpravo)	71
Obr. 31. Vliv částečné až úplné náhrady strusky cementářskými odprašky na rychlost tuhnutí AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O.....	72
Obr. 32. Vliv částečné náhrady strusky fluidním popínkem na tlakové pevnosti AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	72
Obr. 33. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popínkem na tlakové pevnosti AAS malt se 4 % Na ₂ O (vlevo) a 8 % Na ₂ O (vpravo)	73
Obr. 34. Vliv cementářských odprašků na tlakové pevnosti AAS malt při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O (vlevo) a 8 % Na ₂ O (vpravo)	74

Obr. 35. Povrch trámečků po ošetřování ve vodě na počátku období vysychání (zleva: 8R, 8CBPD-10, 8CBPD-20 a 8CBPD-30)	74
Obr. 36. Vliv částečné náhrady strusky popílkem z fluidního spalování na smrštnění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS (4 % Na ₂ O)	75
Obr. 37. Vliv vysokoteplotního popílku na smrštnění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O (nahore) a 8 % Na ₂ O (dole).....	76
Obr. 38. Vliv cementářských odprašků na smrštnění a hmotnostní úbytky při vysychání AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 a 8 % Na ₂ O (hmotnostní úbytky nebyly u malt se 4 % Na ₂ O zaznamenávány).....	77
Obr. 39. Vliv cementářských odprašků na objemové změny AAS (4 % Na ₂ O) v autogenních podmínkách při 25 °C	78
Obr. 40. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popílkem na vývoj tepelného toku při hydrataci AAS.....	79
Obr. 41. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popílkem na vývoj celkově uvolněného tepla při hydrataci AAS	79
Obr. 42. Vliv částečné až úplné náhrady strusky cementářskými odprašky na tepelný tok v průběhu hydratace AAS (vpravo detail prvních 30 minut) při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O a teplotě 20 °C	81
Obr. 43. Vliv částečné až úplné náhrady strusky cementářskými odprašky na celkově uvolněné teplo v průběhu hydratace AAS při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O a teplotě 20 °C.....	81
Obr. 44. Porovnání vybrané části XRD spekter (8–26°2θ) pasty s 50% náhradou strusky odprašky v čase při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	83
Obr. 45. Porovnání vybrané části XRD spekter (27–38°2θ) pasty s 50% náhradou strusky odprašky v čase při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	84
Obr. 46. Vliv cementářských odprašků a popílku z fluidního spalování v čase na MIP křivky AAS ošetřované ve vodě.....	85
Obr. 47. Vliv částečné náhrady strusky vysokoteplotním popílkem na MIP křivky AAS past v čase při ošetřování ve vodě	86
Obr. 48. Vliv přísad Chryso Serenis, Chryso AirA a hexylenglykolu na zpracovatelnost AAS malt (4 % Na ₂ O)	88
Obr. 49. Vliv EG, PEG400 a PEG2000 na zpracovatelnost AAS malt (8 % Na ₂ O).....	89

Obr. 50. Vliv dávky hexylenglykolu na počátek a konec tuhnutí AAS past s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	90
Obr. 51. Vliv komerčně dostupných přísad na tlakové pevnosti AAS malt (ChS, AEA) a AASFA malt s hmotnostním poměrem struska/popílek = 50/50 (St, Con a ML) při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O; vše ošetřováno ve vodě.....	92
Obr. 52. Vliv hexylenglykolu na pevnosti AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O v autogenních podmínkách.....	93
Obr. 53. Vliv PEG o různé molekulové hmotnosti na tlakové pevnosti AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 8 % Na ₂ O	93
Obr. 54. Vliv protismršťovací přísady Chryso Serenis a provzdušňovací přísady Chryso AirA na smrštění a hmotnostní úbytky AAS malt s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O (vzorky označeny koncovkou „_28d“ byly vystaveny vysychání po vodním uložení ve stáří 28 dní, ostatní již ve stáří čtyř dní).....	95
Obr. 55. Vliv komerčně dostupných protismršťovacích přísad na smrštění a hmotnostní úbytky při vysychání AASFA malt (50/50) s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O.....	96
Obr. 56. Vliv molekulové hmotnosti PEG na vývoj smrštění a hmotnostních úbytků v čase během vysychání AAS	97
Obr. 57. Vliv hexylenglykolu na autogenní smrštění AAS malt (vlevo nahoře) a AAS past (vpravo nahoře) měřené trámečkovou metodou a AAS past měřené metodou vztakovou (dole).....	99
Obr. 58. Vliv přísady Chryso Serenis na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O při 25 °C.....	100
Obr. 59. Vliv přísady Chryso Serenis na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O při 25 °C	100
Obr. 60. Vliv přísady Stachement AC600 na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 a 8 % Na ₂ O při 25 °C.....	102
Obr. 61. Vliv přísady Stachement AC600 na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 a 8 % Na ₂ O při 25 °C.....	102
Obr. 62. Vliv 2% přídavku PEG o různé molekulové hmotnosti na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	103
Obr. 63. Vliv 2% přídavku PEG o různé molekulové hmotnosti na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O.....	103

Obr. 64. Vliv 2% přídavku PPG o různé molekulové hmotnosti na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	104
Obr. 65. Vliv 2% přídavku PPG o různé molekulové hmotnosti na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O.....	104
Obr. 66. Vliv 2% přídavku různých organických látek na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	106
Obr. 67. Vliv 2% přídavku různých organických látek na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O.....	106
Obr. 68. Vliv 2% přídavku dalších organických látek na tepelný tok během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	107
Obr. 69. Vliv 2% přídavku dalších organických látek na celkově uvolněné teplo během hydratace AAS s dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	107
Obr. 70. Přehled retardačních účinků 2 % zkoumaných organických molekul jako doba do objevení maxima hlavního hydratačního píku AAS (vodní sklo, 4 % Na ₂ O).....	108
Obr. 71. Porovnání lomových ploch AAS past v závislosti na přítomnosti přísady Chryso Serenis a době hydratace při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O	110
Obr. 72. Vliv přísady Chryso Serenis na MIP křivky AAS v čase při dávce vodního skla odpovídající 4 % Na ₂ O (reference vlevo, pasty s 1 % přísady vpravo).....	111
Obr. 73. Schematické znázornění bodů na kalorimetrických křivkách, podle nichž byly voleny časy odběru pórového roztoku ke stanovení koncentrací vybraných prvků.....	111
Obr. 74. Vliv hexylenglykolu na koncentrace vybraných prvků v pórovém roztoku AAS (4 % Na ₂ O, uložení v autogenních podmínkách při 25 °C).....	113
Obr. 75. Vliv popílku na vlastnosti AAS betonů (8 % Na ₂ O, w/b = 0,46, kamenivo : pojivo = 3 : 1)	117
Obr. 76. Vliv dávky aktivátoru na vlastnosti alkalicky aktivovaných struskopopílkových betonů (struska/popílek = 50/50, kamenivo : pojivo = 3 : 1, w/b = 0,45).....	118
Obr. 77. Vliv objemového poměru kameniva a pojiva na vlastnosti alkalicky aktivovaných struskopopílkových betonů (struska/popílek = 50/50, 8 % Na ₂ O, w/b = 0,45)	119
Obr. 78. Vliv přídavku Stachementu AC600 na vlastnosti AAS/FA betonů (struska/popílek = 50/50, 8 %, w/b = 0,50)	120

Obr. 79. Porovnání parametrů betonů na bázi AAS a cementářských odprašků (8 % Na ₂ O, w/b = 0,45)	121
Obr. 80. Vliv vodního součinitele a přídavku CBPD v různé formě a dávce na vlastnosti AASFA betonů (struska/popílek = 50/50, 8 % Na ₂ O)	122
Obr. 81. Vliv přídavků odprašků, vodního součinitele, objemového poměru kameniva a pojiva a přítomnosti přísady Stachement AC600 na vybrané vlastnosti AASFA betonů (struska/popílek = 50/50, 8 % Na ₂ O)	123
Obr. 82 Omezení tvorby okem viditelných trhlin na povrchu betonových trámů částečnou náhradou strusky popílkem a dalšími změnami ve složení	124
Obr. 83. Vývoj vybraných vlastností vyvinutých AASFA a AASCBPD betonů v čase a v závislosti na místě jejich přípravy	126
Obr. 84. Celkový pohled na prvky dělicích stěn vyrobených z betonů na bázi AAS (CBPD beton vlevo, FA beton vpravo)	127
Obr. 85. Detail prvků dělicích stěn vyrobených z betonů na bázi AAS (CBPD beton nahoře, FA beton dole)	128
Obr. 86. Prvky zatravňovací a zámkové dlažby připravené k pokládce	129
Obr. 87. Stav zámkové dlažby po jednom zimním období	130
Obr. 88. Zatravňovací dlažba z AASCBPD betonu osídlená pavouky (patrně pokoutníky)	131
Obr. 89. Klíčení trávnickového osiva po 14 dnech od výsevu v zatravňovací dlažbě z AASCBPD betonu	132
Obr. 90. Samorozmrazovací efekt zatravňovací a zámkové dlažby z AASCKD betonu	133

10 SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Orientační hodnoty součinu rozpustnosti vybraných vápenatých sloučenin (čerpáno ze souhrnů v pracích [17; 18]).....	14
Tab. 2. Průměrné složení technologických kalů z jednotlivých odběrů ve sledovaném období (leden 2015–červenec 2016)	54
Tab. 3. Porovnání složení jedné dávky technologických kalů ve dvou různých místech vzorku leden 2015 (1).....	54
Tab. 4. Receptury betonů (1 m^3) určených k míchání v poloprovozních podmínkách za předpokladu nasyceného povrchově suchého kameniva (NPSK)	125

11 SEZNAM PŘÍLOH

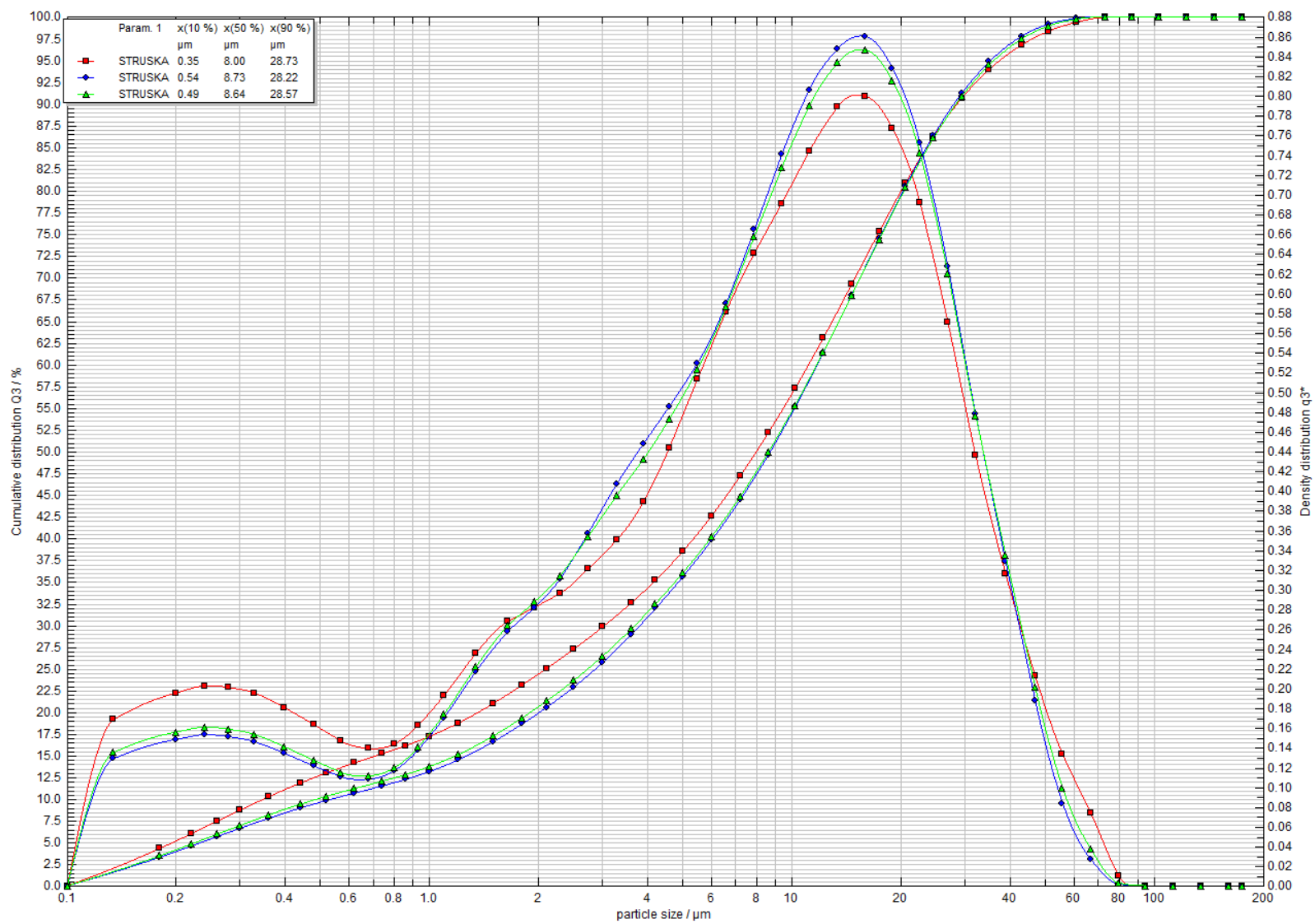
Příloha č. 1: Distribuce velikosti částic vybraných surovin	i
Příloha č. 2: Fázové složení vybraných surovin (výstupy z XRD)	ix
Příloha č. 3: Přehled použitých chemikálií a přísad organického původu	xviii
Příloha č. 4: Komplikovaná opakovatelnost experimentů během roku	xx

12 PŘÍLOHY

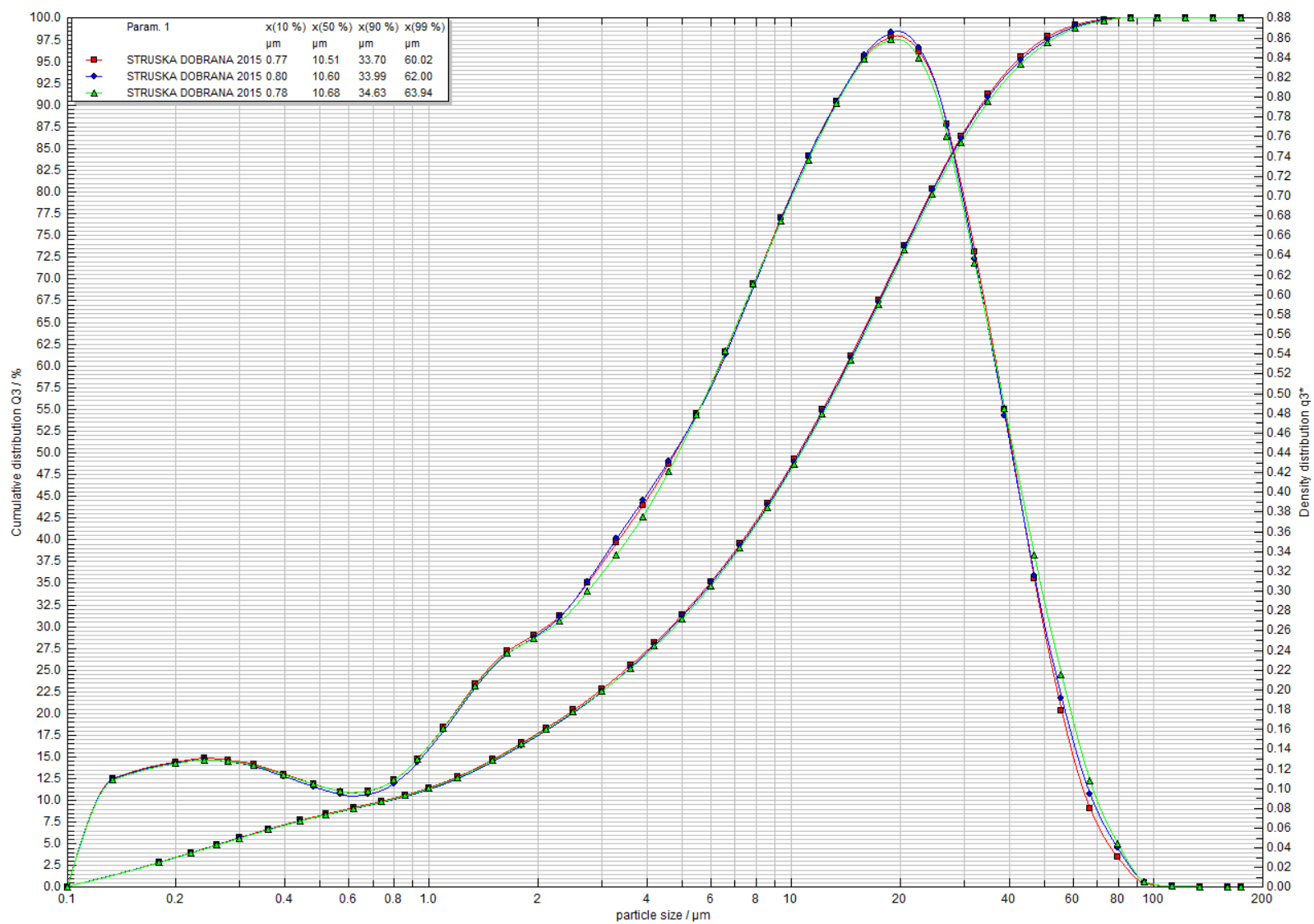
12.1 Příloha č. 1: Distribuce velikosti částic vybraných surovin

Zjednodušený přehled distribuce velikosti částic některých použitých surovin

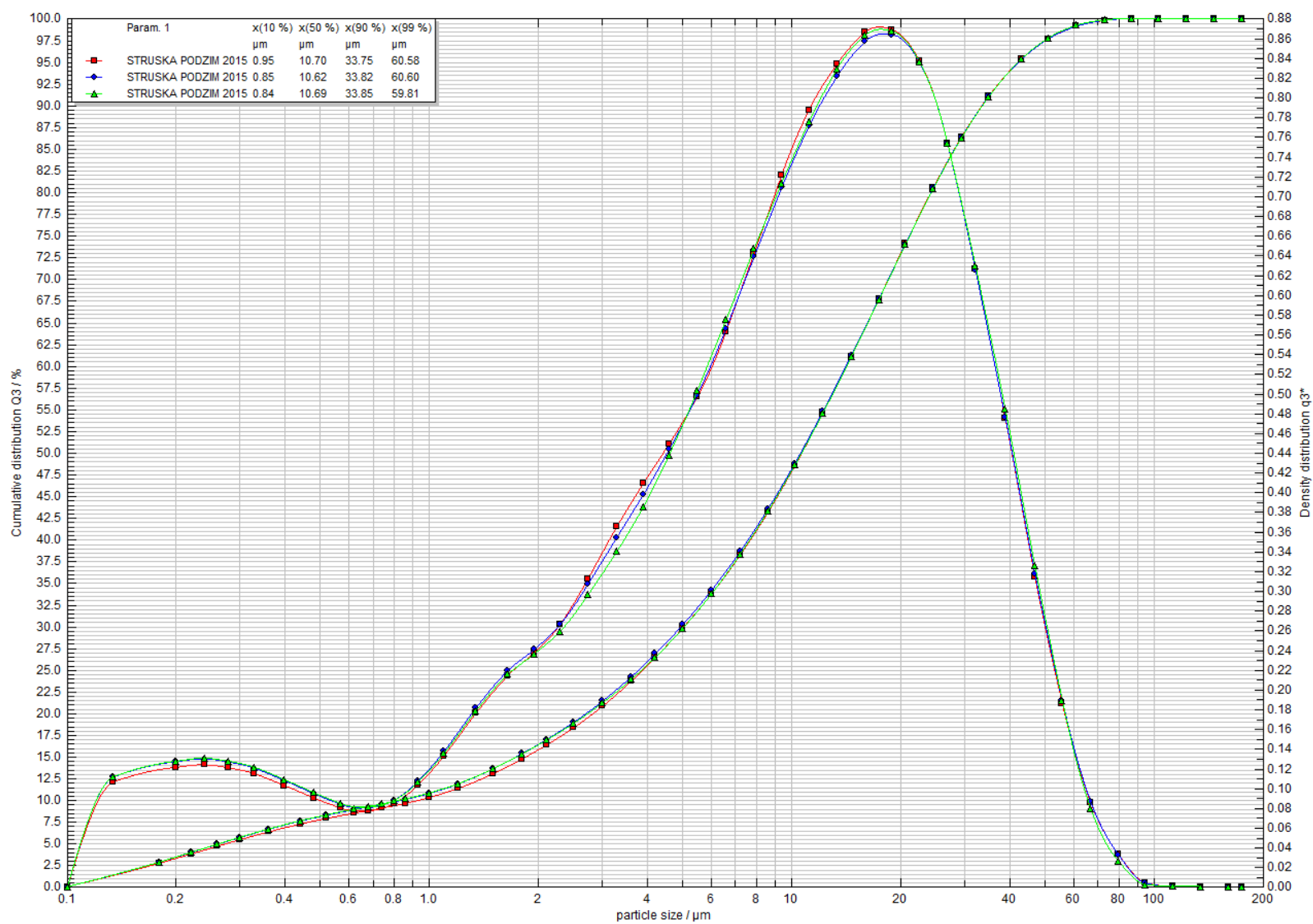
surovina	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{99} (μm)
vysokopeční granulovaná struska Štramberk I	$8,5 \pm 0,4$	$28,5 \pm 0,3$	$53,3 \pm 3,9$
vysokopeční granulovaná struska Štramberk II	$10,6 \pm 0,0$	$34,1 \pm 0,3$	$62,0 \pm 1,1$
vysokopeční granulovaná struska Štramberk III	$10,7 \pm 0,0$	$33,8 \pm 0,0$	$60,3 \pm 0,3$
vysokoteplotní popílek Počerady (úlet)	$35,7 \pm 1,6$	184 ± 11	336 ± 25
fluidní popílek Poříčí (K7, úlet)	$1,3 \pm 0,0$	$4,7 \pm 0,0$	$9,9 \pm 0,3$
fluidní popílek Ledvice (K8, úlet)	112 ± 6	227 ± 5	304 ± 6
by-passové odprašky Mokrý (rok 2015)	$2,0 \pm 0,0$	$45,4 \pm 1,7$	122 ± 1
by-passové odprašky Mokrý (rok 2016)	$2,3 \pm 0,5$	$81,6 \pm 10,7$	139 ± 22



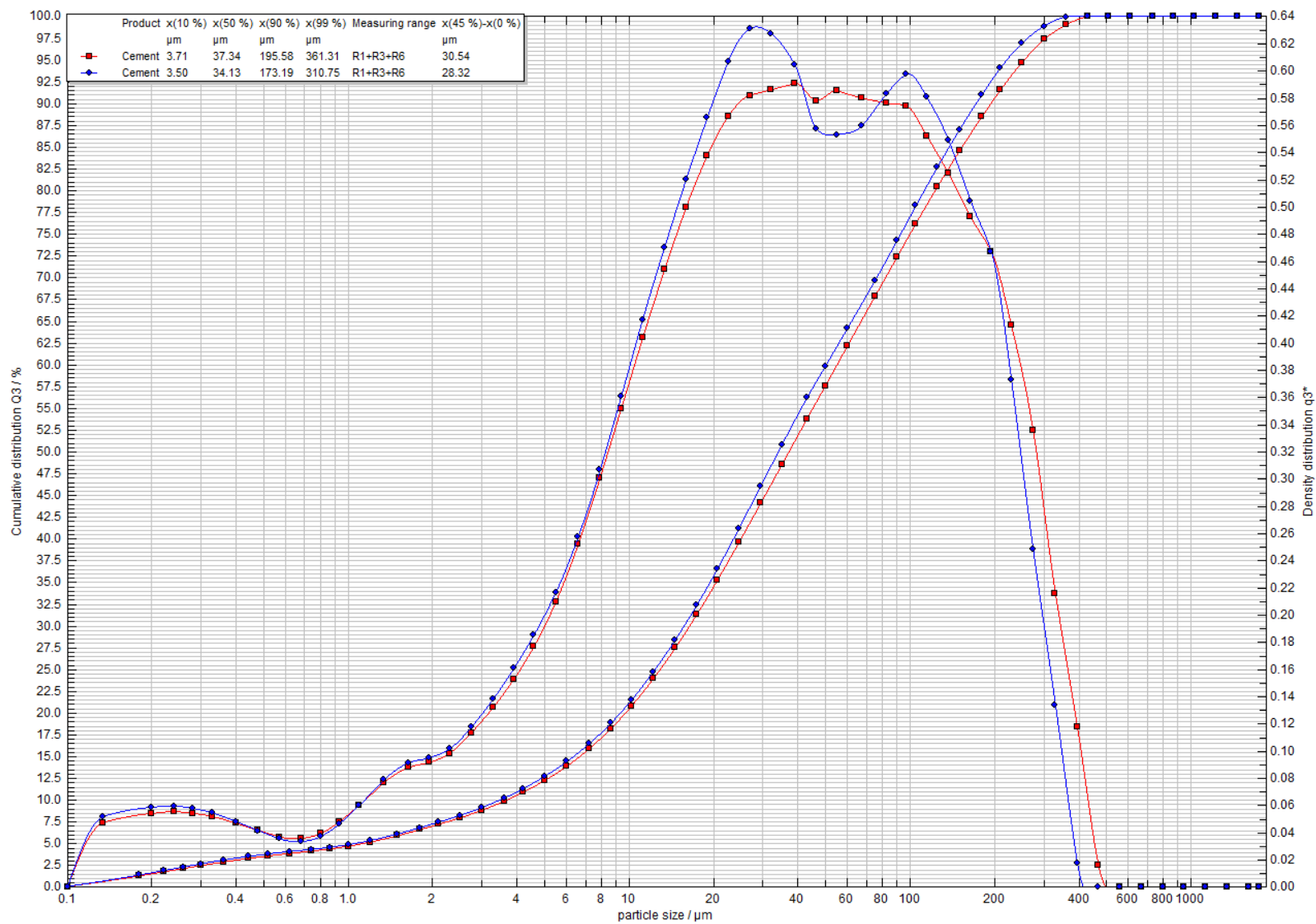
Distribuce velikosti částic vysokopecní granulované strusky Štramberk I



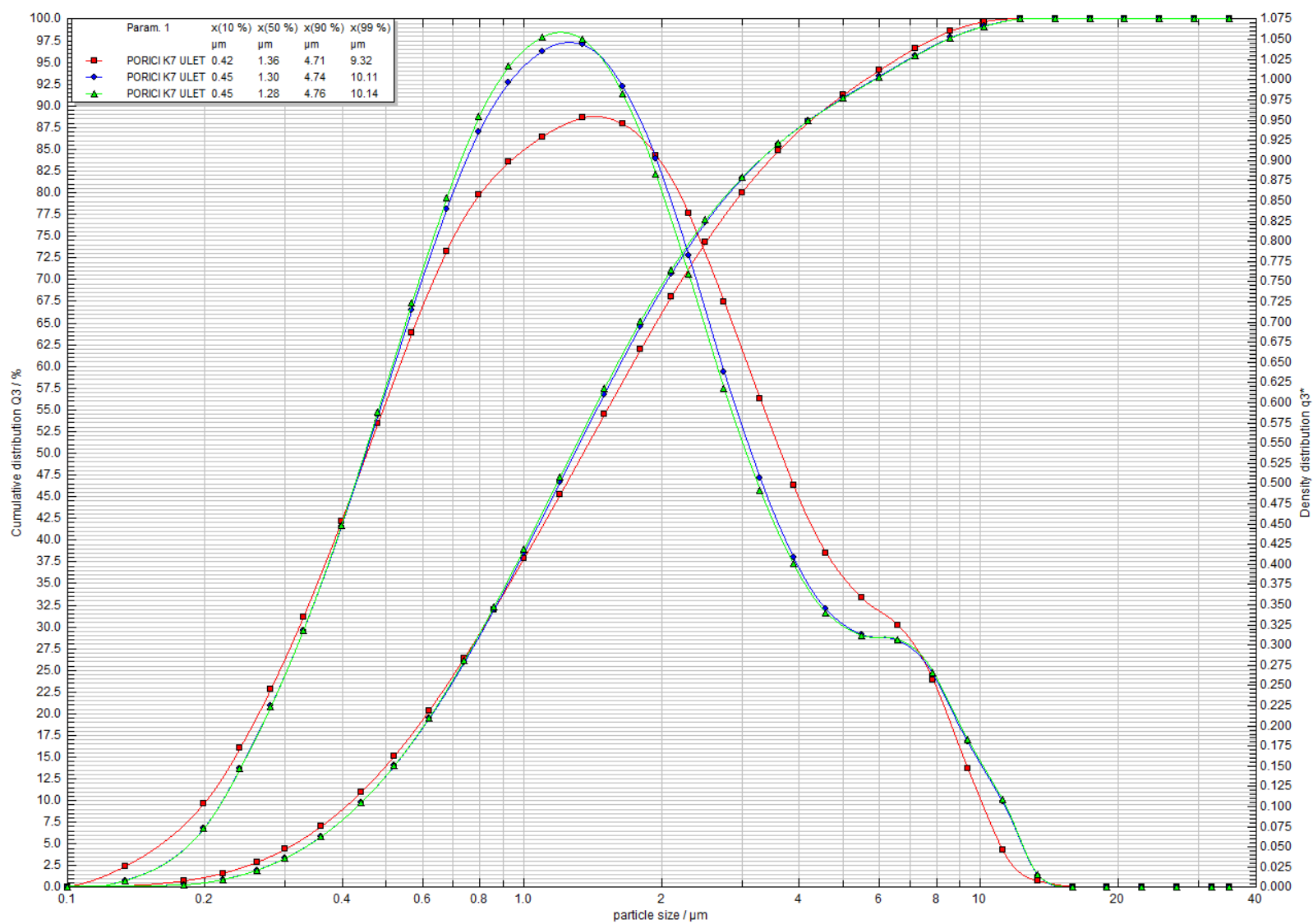
Distribuce velikosti částic vysokopecní granulované strusky Štramberk II



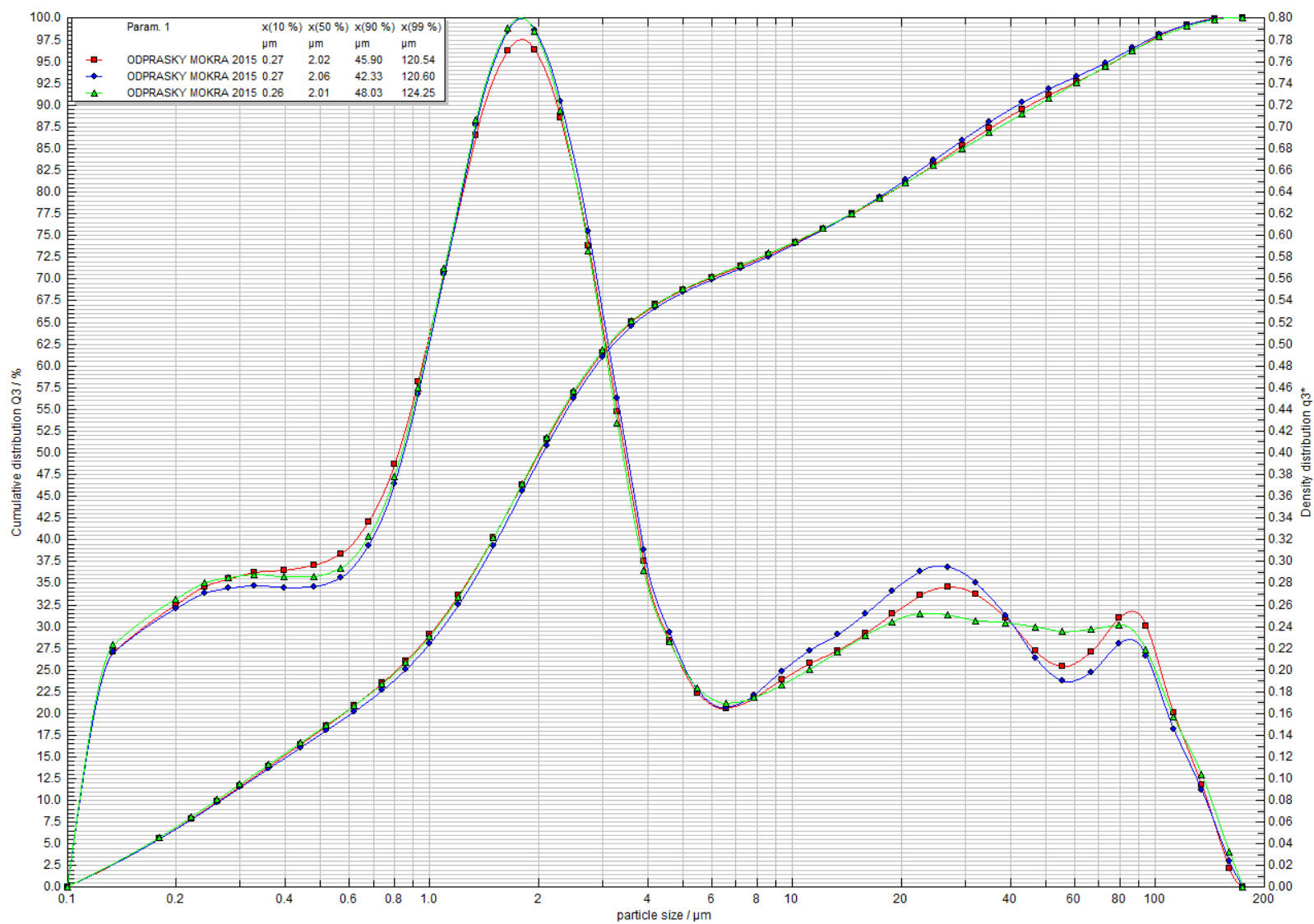
Distribuce velikosti částic vysokopecní granulované strusky Štramberk III



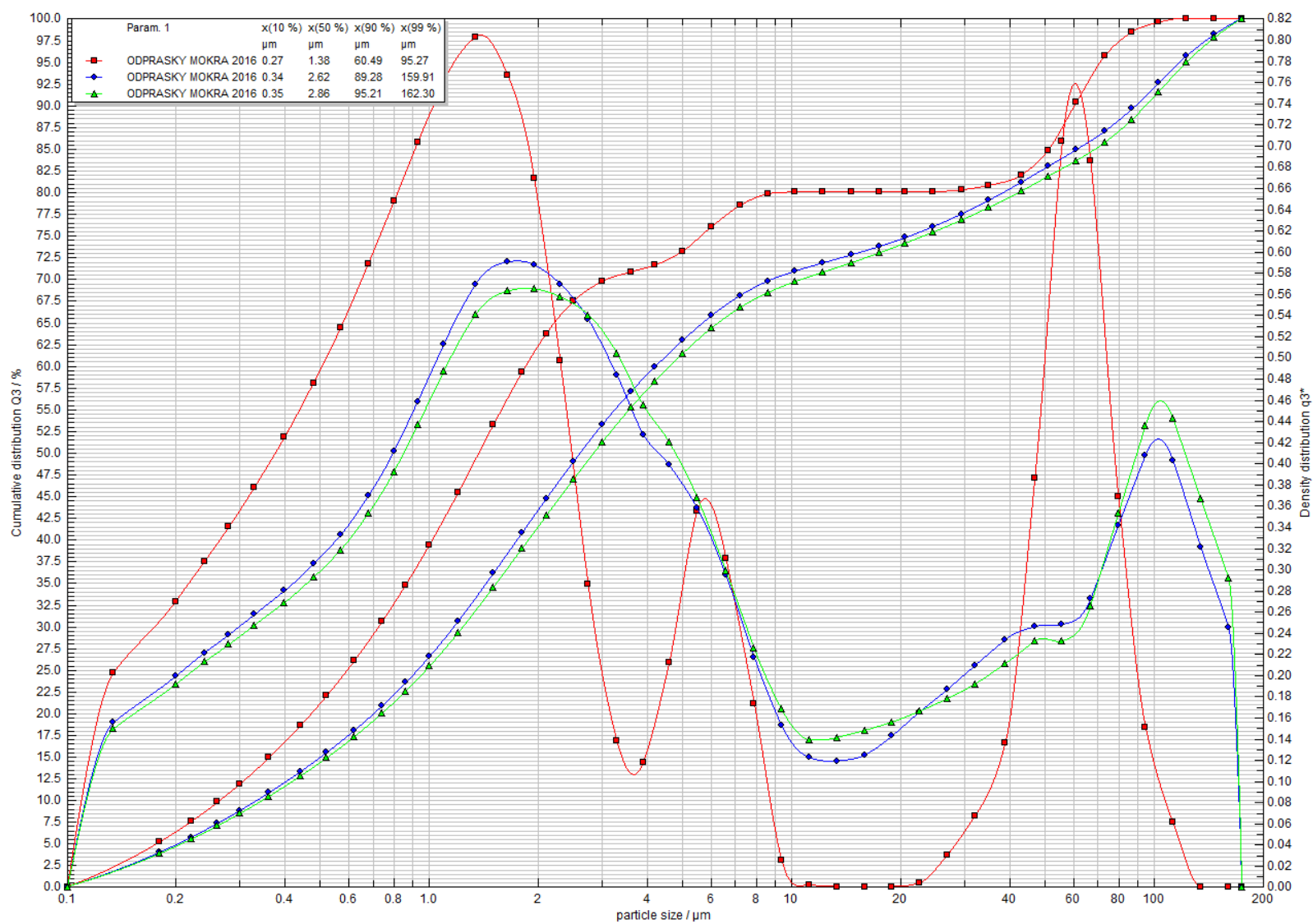
Distribuce velikosti částic úletového popílku z vysokoteplotního spalování (Počerady)



Distribuce velikosti částic úletového popílku z fluidního způsobu spalování (Poříčí, K7)

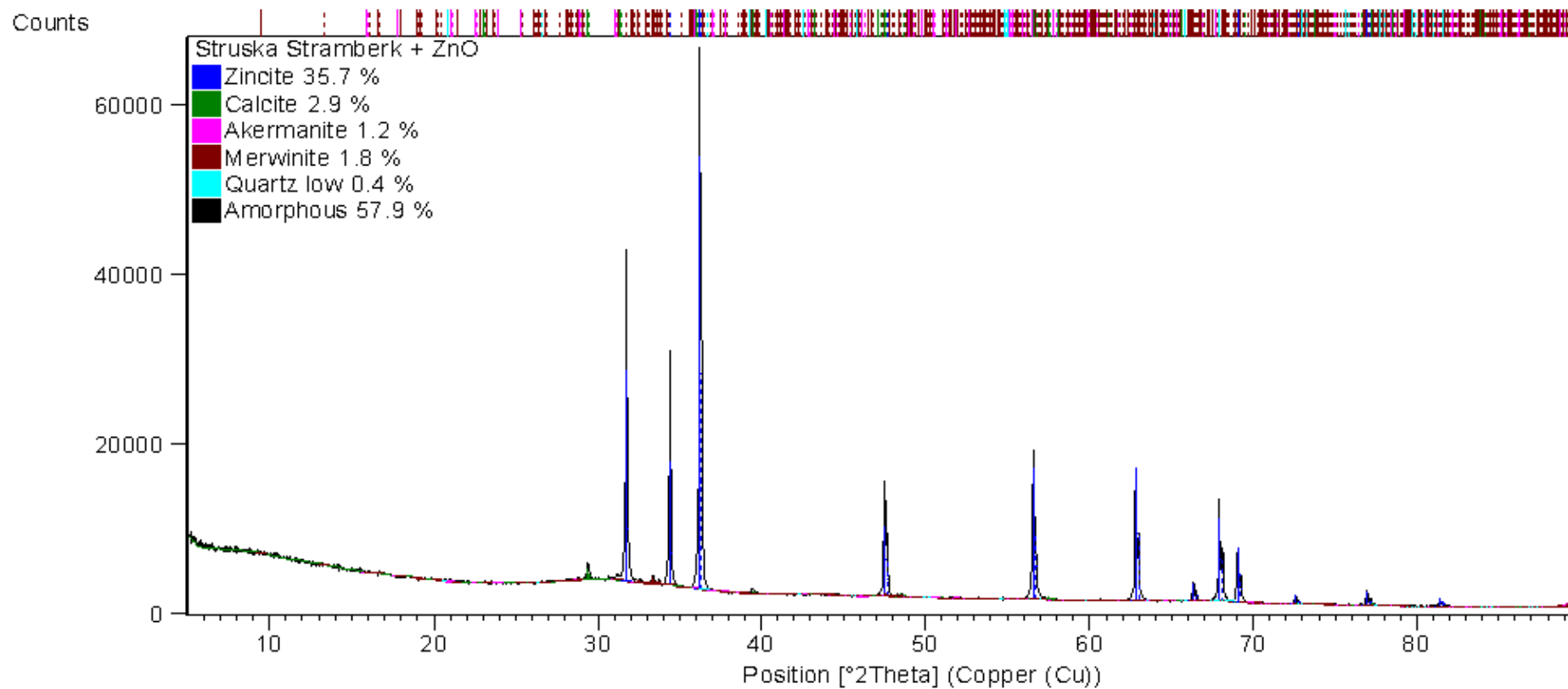


Distribuce velikosti částic by-passových odprašků z cementárny Mokrý (rok 2015) – odprašky I

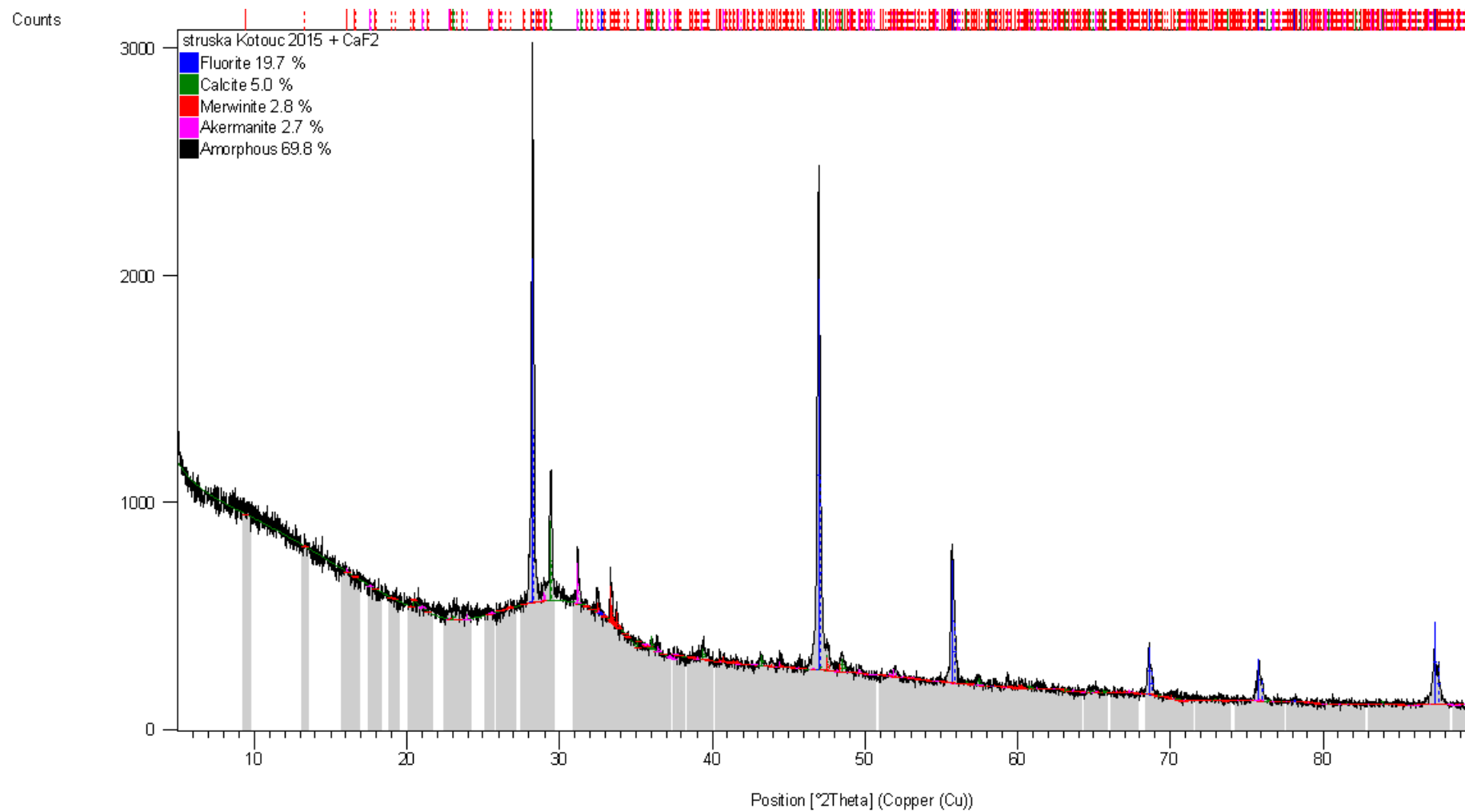


Distribuce velikosti částic by-passových odprašků z cementárny Mokrý (rok 2016)

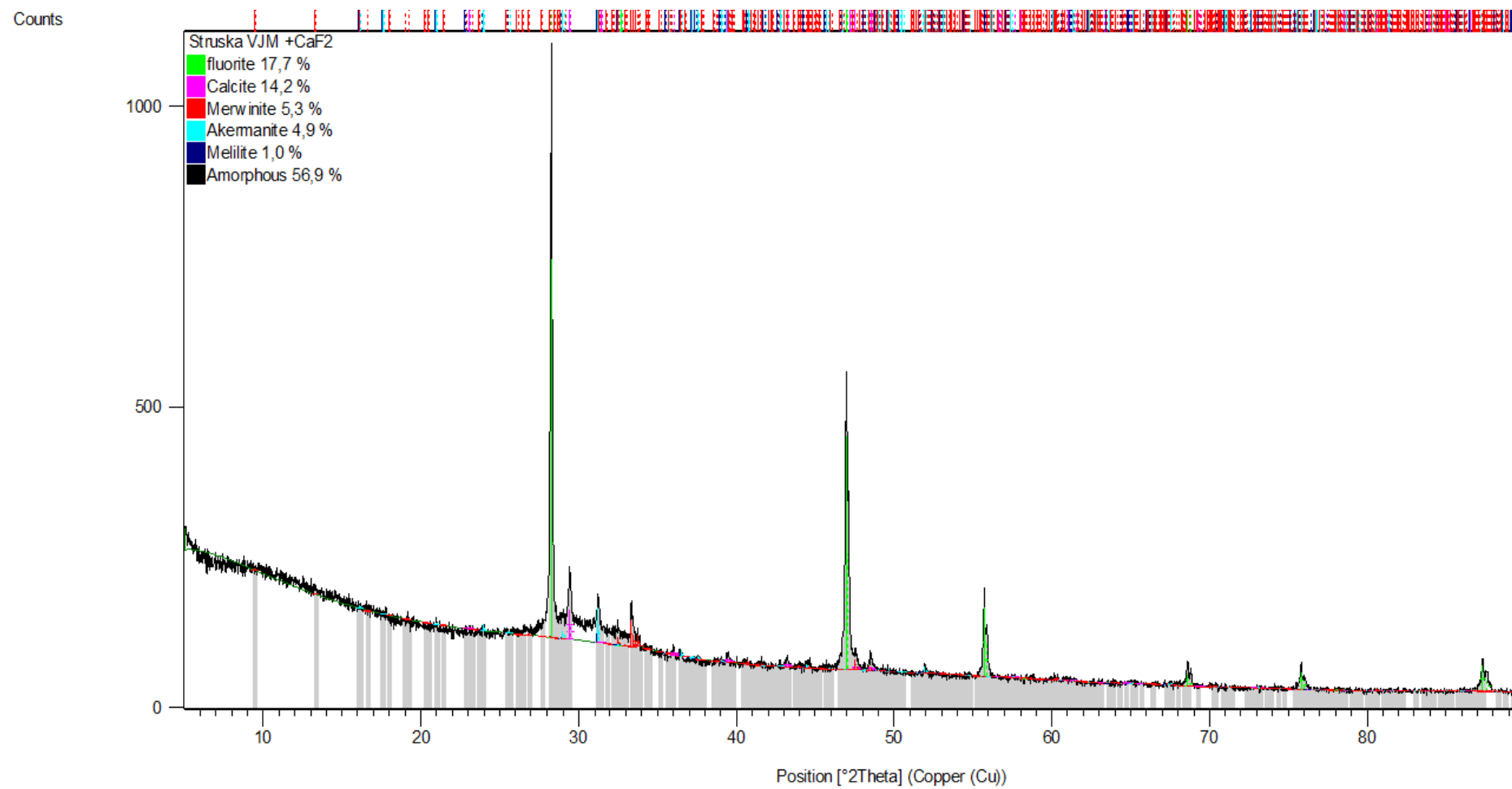
12.2 Příloha č. 2: Fázové složení vybraných surovin (výstupy z XRD)



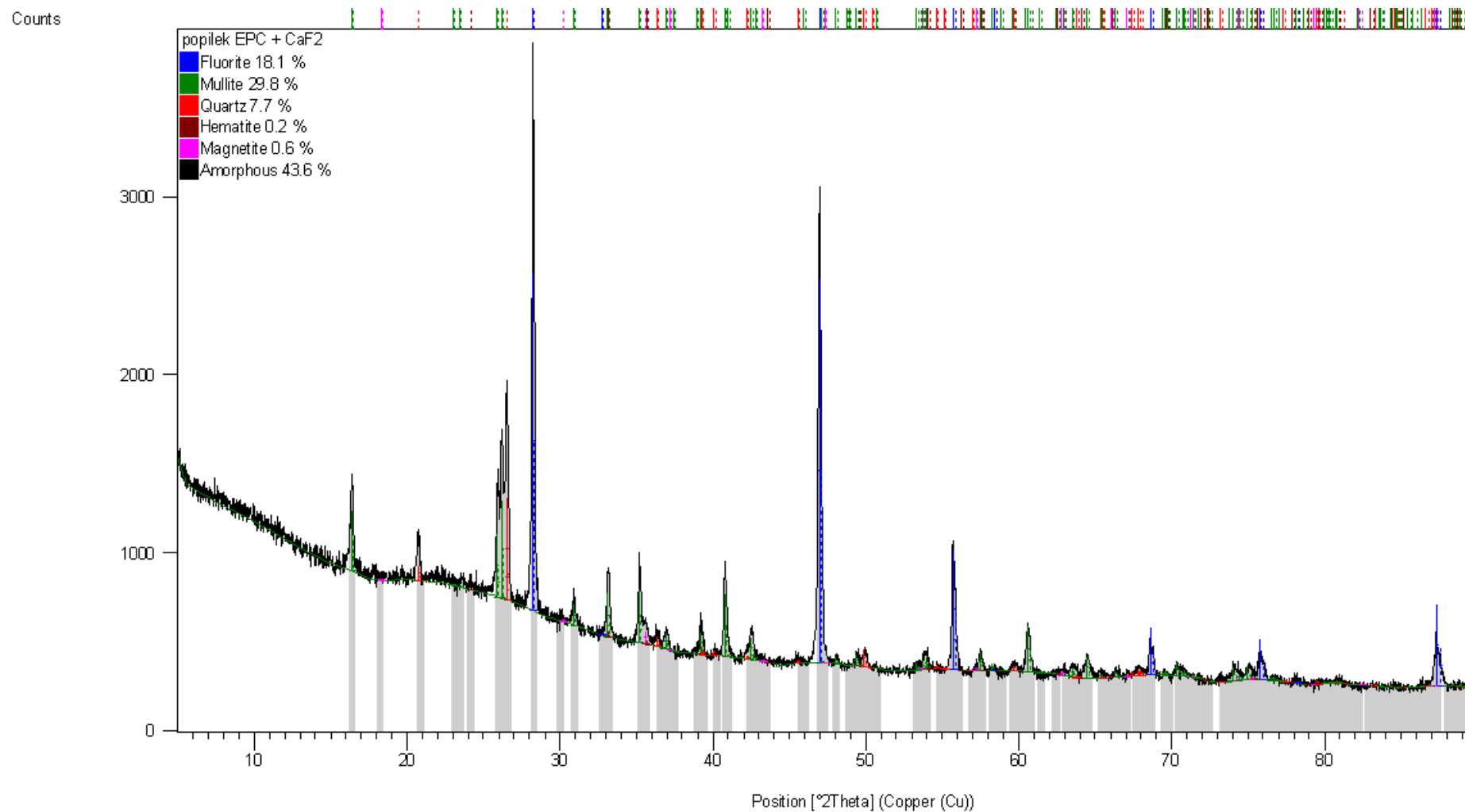
Rentgenogram vysokopecní granulované strusky Štramberk I



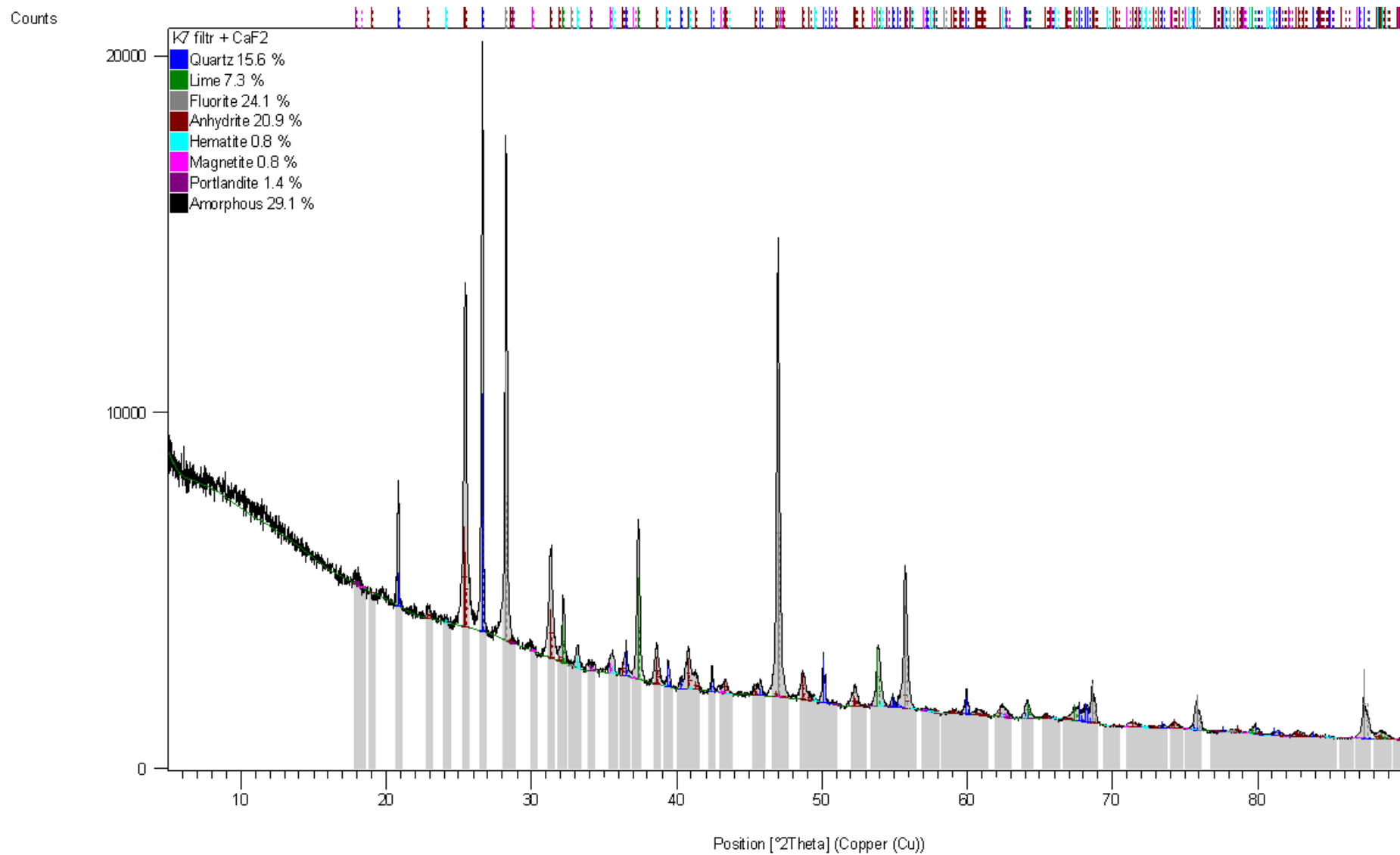
Rentgenogram vysokopecní granulované strusky Štramberk II



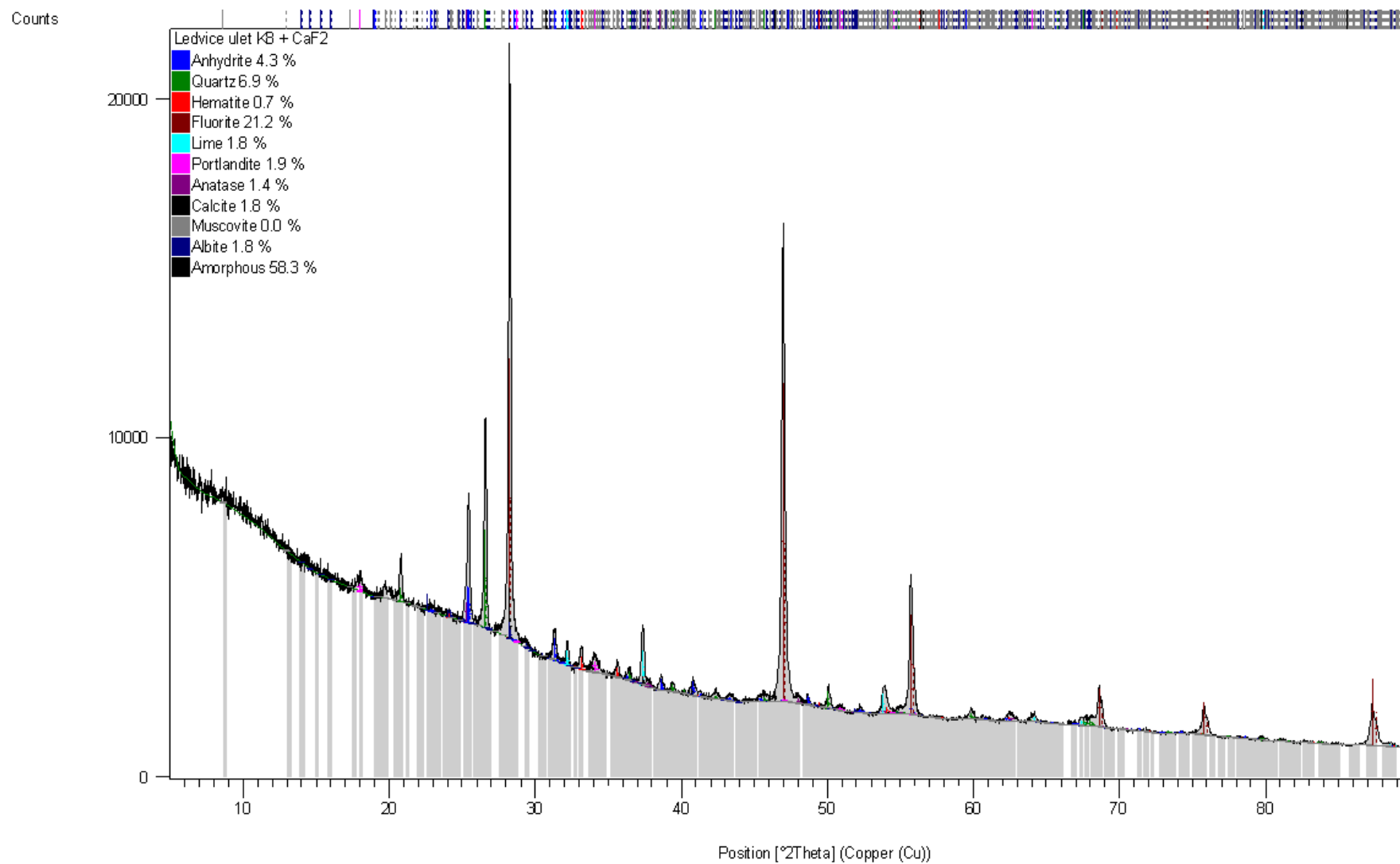
Rentgenogram vysokopecní granulované strusky Štramberk III



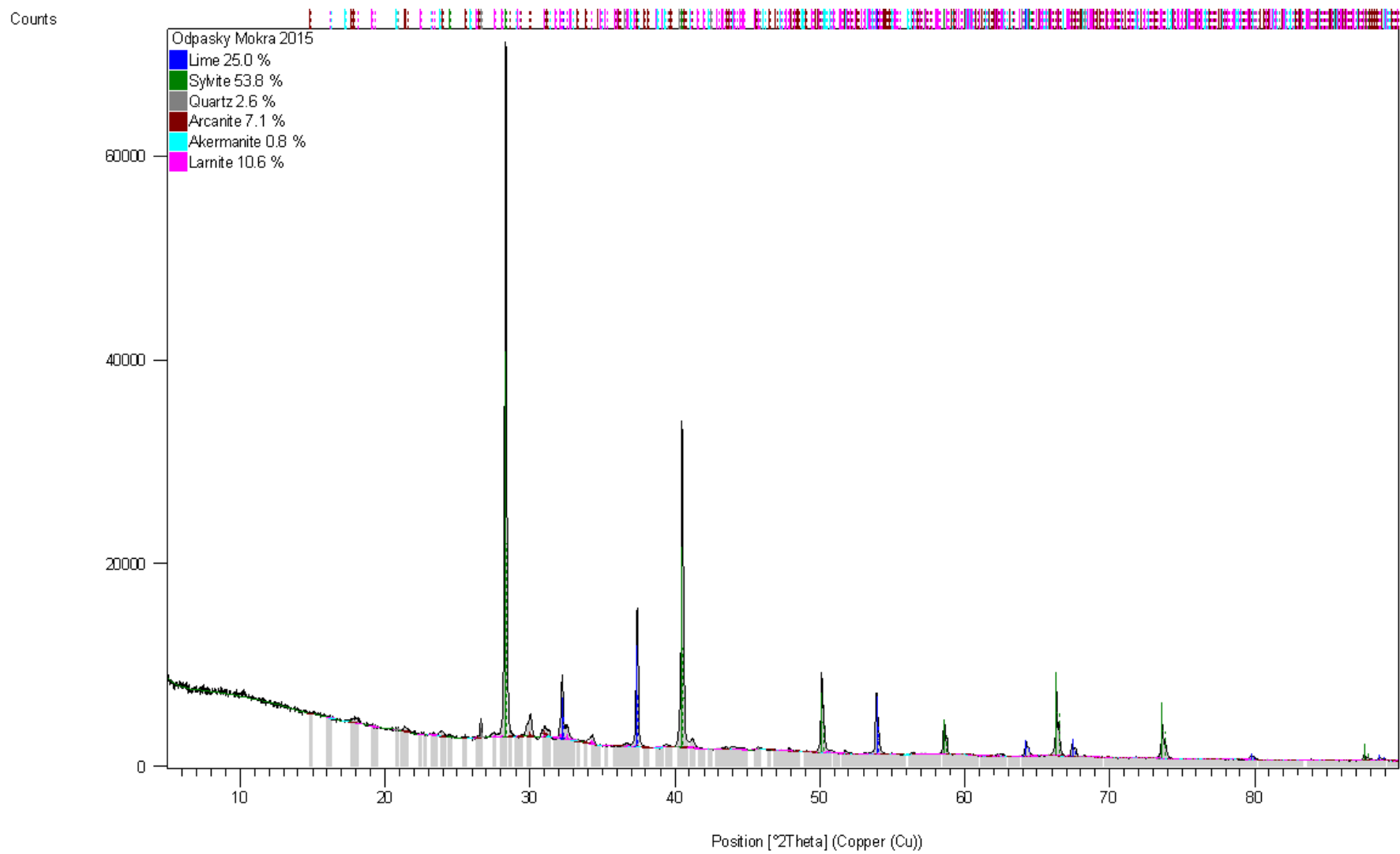
Rentgenogram úletového popílku z klasického způsobu spalování (elektrárna Počerady)



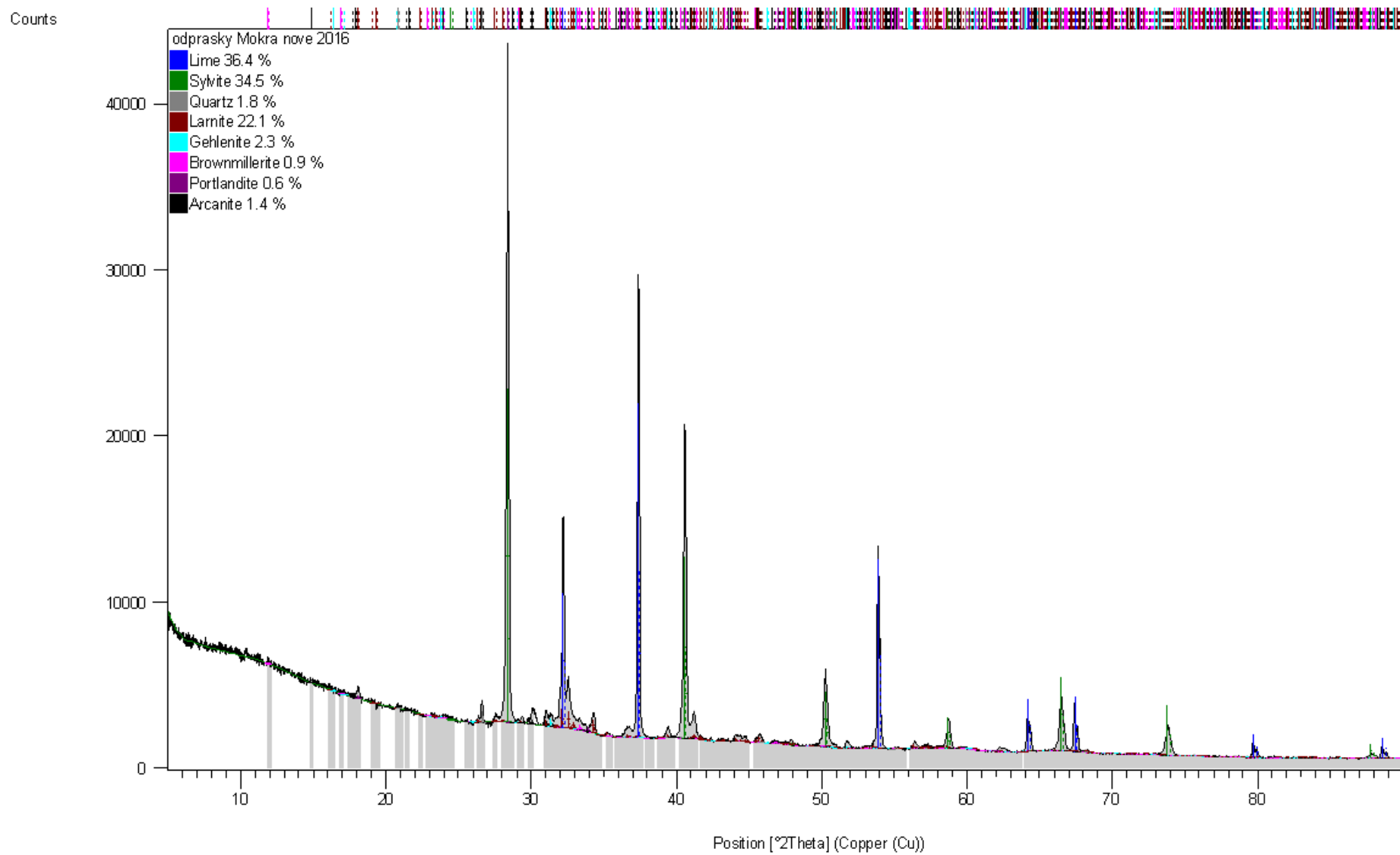
Rentgenogram úletového popílku z fluidního způsobu spalování (elektrárna Poříčí)



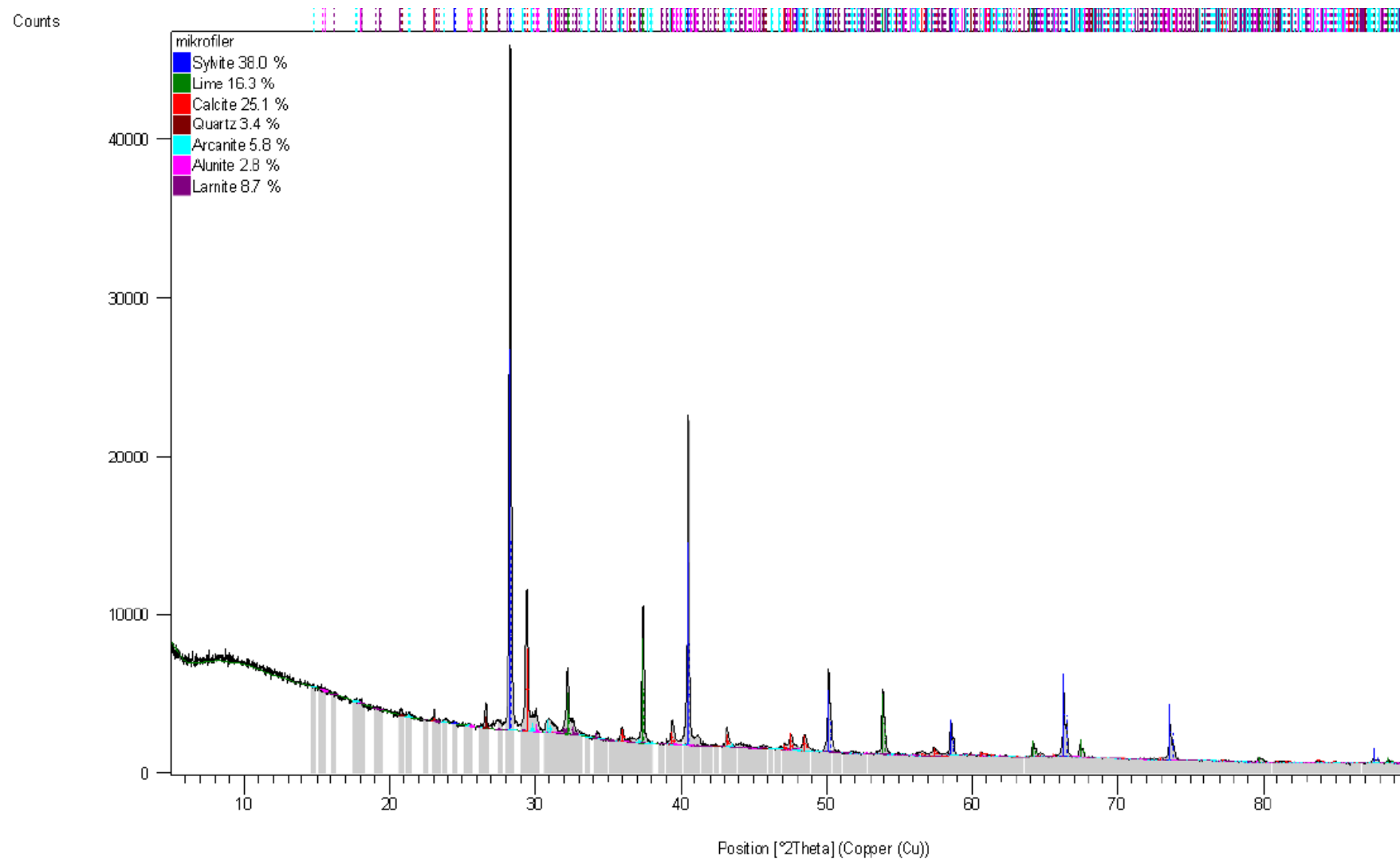
Rentgenogram úletového popílku z fluidního způsobu spalování (elektrárna Ledvice)



Rentgenogram by-passových odprašků z cementárny Mokrá (rok 2015)



Rentgenogram by-passových odprašků z cementárny Mokrá (rok 2016)



Röntgenogram „mikrofilu“

12.3 Příloha č. 3: Přehled použitých chemikálií a přísad organického původu

Chemicky čisté (p. a.) chemikálie organického původu, které byly v práci použity

Sloučenina	Zkratka v této práci	Molekulová hmotnost (g · mol ⁻¹)	Skupenství za lab. teploty	Dodavatel
ethylenglykol	EG	62	kapalné	Merci, s. r. o.
		200	kapalné	
		400	kapalné	
polyethylenglykol	PEG	1 000	pevné (voskovité)	
		2 050	pevné	
		35 000	pevné	
1,2-propandiol	PG	76	kapalné	
		200	kapalné	
		425	kapalné	Sigma- Aldrich, s. r. o.
polypropylenglykol	PPG	725	kapalné	
		1000	kapalné	
		2000	kapalné	
1,5-pentandiol	Pent	104	kapalné	
2-methyl-2,4-pentandiol	Hex	118	kapalné	
diethylenglykol(ethyl)ether	dEGEEth	134	kapalné	
2-ethylaminoethanol	EAE	89	kapalné	
1,4-butandiol	But	90	kapalné	
ethanol	EtOH	46	kapalné	PENTA
izopropylalkohol	iPrOH	60	kapalné	s. r. o.
2-(<i>terc</i> -butylamino)ethanol	tBAE	117	pevné	
2-(<i>terc</i> -butoxy)ethanol	tBOE	118	kapalné	TCI EUROPE
polyethylenglykol(methyl)ether	PEGMEth	1 000	pevné (voskovité)	N.V.

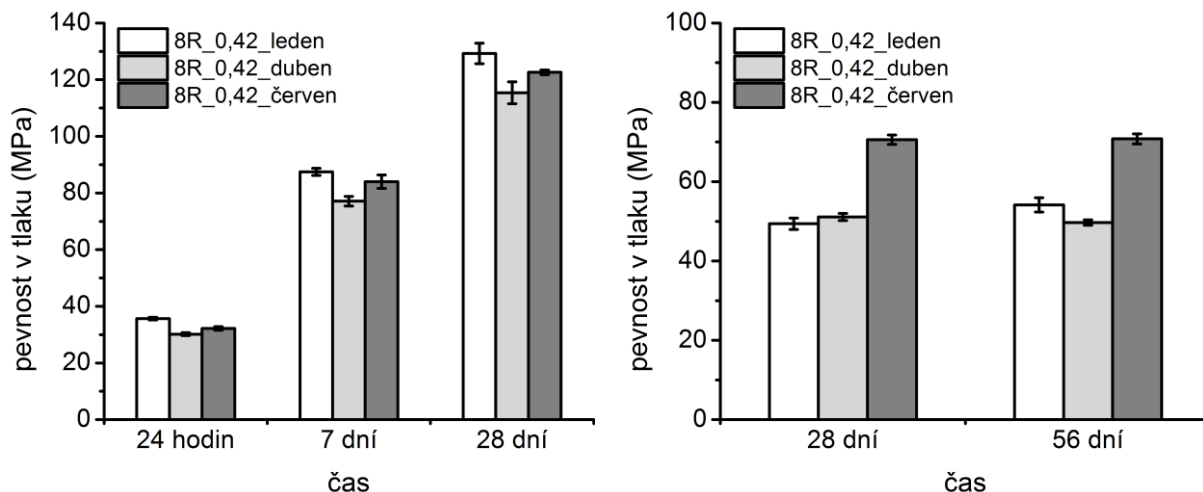
Komerčně dostupné přísady, které byly v práci použity

Komerční název přísady	Zkratka v této práci	Dle volně dostupných dat obsahuje	Dodavatel
Stachement AC 600	St	5-ethyl-1,3-dioxan-5-methanol (25– 60 %) 2-ethylpropan-1,3-diol (20–50 %) propylidintrimethanol (15–25 %)	Stachema CZ, s. r. o.
Sika® Control®-40	Con	2,2-dimethylpropan-1,3-diol (50–75 %) 2-butylaminoethanol (7–10 %)	Sika CZ, s. r. o.
CHRYSO® Serenis	ChS	2-methylpentan-2,4-diol (> 20 %) Polyol-báze (< 20 %)	CHRYSO Chemie, s. r. o.
MasterLife SRA 815	ML	dipropylenglykol(methyl)ether	BASF, s. r. o.
CHRYSO® AirA	AEA	sulfonové kyseliny (2,25 %) kokosový olej + diethanolamin (2,25 %) rhodanid sodný (1,1 %)	CHRYSO Chemie, s. r. o.
CHRYSO® Plast460	SP	na bázi lignosulfonanů	CHRYSO Chemie, s. r. o.

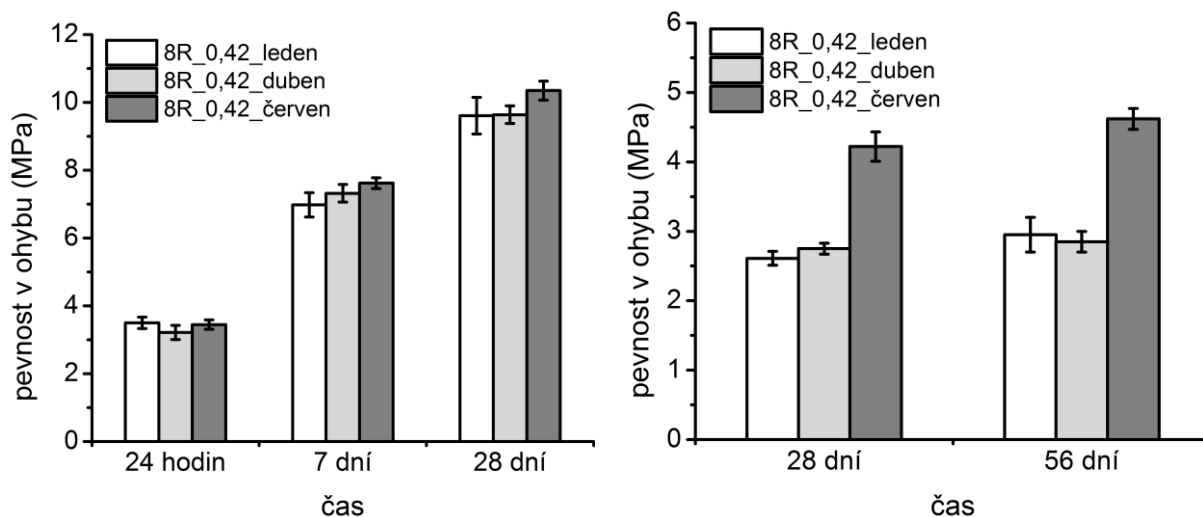
12.4 Příloha č. 4: Komplikovaná opakovatelnost experimentů během roku

Podmínky v laboratoři během měsíců, kdy byly vzorky připraveny:

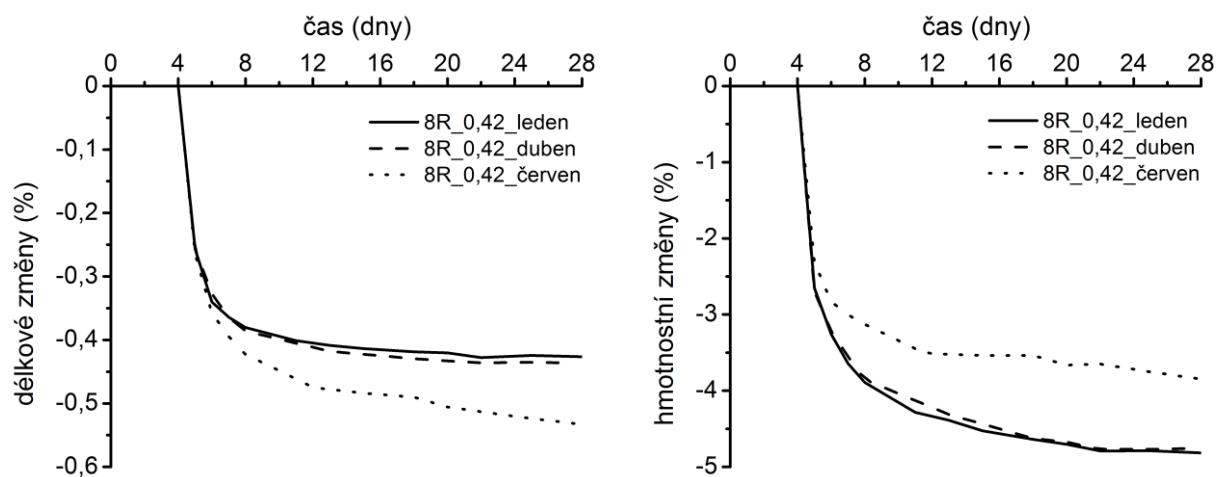
- leden ... teplota 21–24 °C, RH cca 40 %,
- duben ... 23–25 °C, RH do 50 %,
- červen ... 25–28 °C, RH v rozmezí 50–70 %.



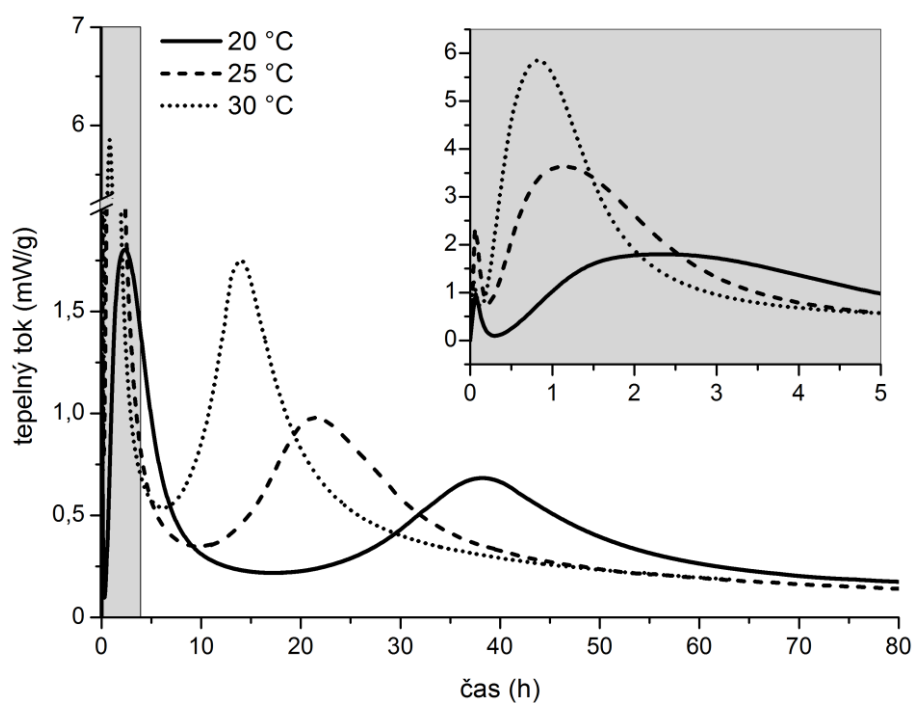
Vývoj tlakových pevností vzorků o rozměrech 25 mm × 25 mm × 295 mm uložených ve vodě (vlevo) a na vzduchu (vpravo) v závislosti na období přípravy během roku



Vývoj ohybových pevností vzorků o rozměrech 25 mm × 25 mm × 295 mm uložených ve vodě (vlevo) a na vzduchu (vpravo) v závislosti na období přípravy během roku



Vliv roční doby na smrštění vysycháním a hmotnostní úbytky při něm vzorků o rozměrech 25 mm × 25 mm × 295 mm uložených v laboratoři na vzduchu



Vliv teploty na tepelný tok během hydratace AAS aktivované dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na₂O